

DINÂMICA DE REDE PARA METAIS CÚBICOS E H.C.P.

RAUL CAVALHETTO

ORIENTADOR

Prof. Dr. Madan Mohan Shukla

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências.

NOVEMBRO, 1974

"... Não se glorie o sábio na sua sabedoria, nem o forte na sua força, nem o rico nas suas riquezas; mas o que se gloriar, glorie-se nisto : em me conhecer e saber que eu sou o Senhor, e faço misericórdia, juízo e justiça na terra; porque destas cousas me agrado, diz o - Senhor."

Jer. 9:23,24.

Aos meus ...

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Professor Doutor Rogério Cêzar de Cerqueira Leite ,
Diretor do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, pelo estímulo, constante interesse neste projeto, e, por prover todos os meios necessários para a realização do presente trabalho.

Ao Professor Doutor Madan Mohan Shukla por sua capaz e valiosa orientação e supervisão em todo o desenvolvimento da presente tese.

Ao Centro de Processamento de Dados da UNICAMP, e a todos os que lá prestam seu trabalho, pela sua atenção e interesse, provendo e facilitando os meios, para a realização de todos os cálculos necessários envolvidos neste trabalho.

Ao Engenheiro João Batista dos Santos e ao Bacharel em Ciências de Computação Antonio Assis Leite Filho pela realização dos programas que deram cobertura aos cálculos deste trabalho.

À Acadêmica Sandra Ferreira, Secretária de Pós-Graduação do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, pelos seus valiosos serviços de datilografia do presente trabalho.

E a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, material ou moral, deram a sua contribuição a que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

Í N D I C E

<u>RESUMO</u>	14
---------------------	----

<u>CAPÍTULO I</u>	- Teorias clássicas para o calor específico e fundamentos para as teorias de dinâmica de rede dos sólidos cristalinos	15
-------------------	---	----

<u>CAPÍTULO II</u>	- Dinâmica de rede dos metais e influência dos eletrons de condução	24
II.1	- Teoria clássica das vibrações da rede na aproximação harmônica	24
II.2	- Teorias fenomenológicas	28

<u>CAPÍTULO III</u>	- Informações experimentais sobre dinâmica de rede	38
III.1	- Espalhamento de raios-X difusos	39
III.2	- Espalhamento de neutrons térmicos	41
III.2.1	- Determinação das curvas de dispersão	44
III.2.2	- Determinação da função distribuição de frequência de metais	46
III.2.3	- Determinação da interação fonon - fonon em metais	47

<u>CAPÍTULO IV</u>	- Interação ion-ion. Modelo de Born-Von-Kármán	49
IV.1	- Equação secular	49
IV.2	- Determinação dos coeficientes D_{ij}	55
IV.2.1	- Redes cúbicas f.c.c. e b.c.c.	55
IV.2.2	- Estrutura hexagonal compacta (h.c.p.)	66

<u>CAPÍTULO V</u>	- Interação eletrón-ion. Extensão do Modelo de Launay	74
V.1	- Interação eletrón-ion	74

V.1.1	- Redes cúbicas f.c.c. e b.c.c.	77
V.1.2	- Estrutura h.c.p.	78
V.2	- Relação entre as constantes de força e as constantes elásticas	81
V.2.1	- Obtenção da velocidade do som em fun ção das constantes elásticas	81
V.2.2	- Obtenção da velocidade do som em fun ção das constantes de força	88
V.2.3	- Relação entre as constantes de força e as constantes elásticas e determi nação das frequências de fonons	93

<u>CAPÍTULO VI</u>	- Cálculo do calor específico e Θ de Debye	99
VI.1	- Cálculo do calor específico	99
VI.2	- Determinação de Θ de Debye	100
VI.3	- Divisão da zona de Brillouin e obten ção do espectro de frequências	102
VI.3.1	- Cristais f.c.c.	102
VI.3.2	- Cristais b.c.c.	106
VI.3.3	- Cristais h.c.p.	111
VI.3.4	- Obtenção do espectro de frequências	115

<u>CAPÍTULO VII</u>	- Cálculos numéricos	125
---------------------	---------------------------	-----

<u>CAPÍTULO VIII</u>	- Resultados e discussão	134
VIII.1	- Metais cúbicos f.c.c.	134
VIII.2	- Metais cúbicos b.c.c.	168
VIII.3	- Metais h.c.p.	194
VIII.4	- Discussão	219
VIII.5	- Conclusão	224

<u>APÊNDICE A</u>	226
<u>APÊNDICE B</u>	227
<u>APÊNDICE C</u>	228
<u>REFERÊNCIAS</u>	229
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	240

RELAÇÃO DAS FIGURAS

FIGURAS

- (I.1) - Calor específico atômico C_v como função de (T/θ) . Curvas de Debye e de Einstein 19
- (I.2) - Curvas distribuição de frequências $g(\nu)$. Espectros de Born-Von-Kármán e de Debye 22
- (IV.1) - Vetores deslocamentos $\vec{S}_0$ do átomo de índice "0" e $\vec{S}_n$ do átomo de índice "n" 51
- (IV.2) - Vetores fundamentais do espaço direto $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, para redes cúbicas f.c.c. e b.c.c. expressos em um sistema de coordenadas cartesianas triortonormal 56
- (IV.3) - Primeiros e segundos átomos vizinhos mais próximos do átomo de índice "0" para rede cúbica f.c.c. 56
- (IV.4) - Primeiros e segundos átomos vizinhos mais próximos do átomo de índice "0" para rede cúbica b.c.c. 59
- (IV.5) - Vetores fundamentais do espaço direto $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ para a estrutura h.c.p., expressos em um sistema de coordenadas cartesianas triortonormal 67
- (IV.6) - Primeiros, segundos, terceiros e quartos átomos vizinhos mais próximos dos átomos de índice "0" e "0'", respectivamente, das duas redes da estrutura h.c.p. 69
- (V.1) - Relação entre o vetor amplitude $\vec{A}$ e vetor de propagação $\vec{k}$ e os vetores unitários 75

(VI.1)	- Primeira zona de Brillouin para redes cúbicas f.c.c.	102
(VI.2)	- Parte irredutível da primeira zona de Brillouin para redes cúbicas f.c.c.	104
(VI.3)	- Primeira zona de Brillouin para redes cúbicas b.c.c.	107
(VI.4)	- Parte irredutível da primeira zona de Brillouin para redes cúbicas b.c.c.	109
(VI.5)	- Primeira zona de Brillouin para a estrutura h.c.p.	111
(VI.6)	- Parte irredutível da primeira zona de Brillouin para estrutura h.c.p.	113

METAIS CÚBICOS F.C.C.

Cobre

(VIII.1,2,3)	- Curvas de dispersão	142 e 143
(VIII.4)	) - Curva (θ - T)	144
(VIII.5)	) - Curva de distribuição de frequências	145

Níquel

(VIII.6,7,8)	- Curva de dispersão	146 e 147
(VIII.9)	) - Curva (θ - T)	147
(VIII.10)	) - Curva de distribuição de frequências	148

Prata

(VIII.11,12,13)	- Curvas de dispersão	149 e 150
(VIII.14)	) - Curva (θ - T)	151
(VIII.15)	) - Curva de distribuição de frequências	152

Alumínio

(VIII.16,17,18)	- Curvas de dispersão	153 e 154
(VIII.19)	) - Curva (θ - T)	154
(VIII.20)	) - Curva de distribuição de frequências	155

Paládio

(VIII.21,22,23)	- Curvas de dispersão	156 e 157
(VIII.24)	) - Curva (θ - T)	157
(VIII.25)	) - Curva de distribuição de frequências	158

Chumbo

(VIII.26,27,28)	- Curvas de dispersão	161 e 162
(VIII.29)	) - Curva (θ - T)	162

Platina

(VIII.30,31,32)	- Curvas de dispersão	164 e 165
(VIII.33)	) - Curva (θ - T)	165

Tório

(VIII.34,35,36)	- Curvas de dispersão	166 e 167
(VIII.37)	) - Curva (θ - T)	167

METAIS CÚBICOS B.C.C.

Lítio

(VIII.38,39,40)	- Curvas de dispersão	176 e 177
(VIII.41)	) - Curva (θ - T)	177
(VIII.54)	) - Curva (C_v - T)	184

Sódio

(VIII.42,43,44)	- Curvas de dispersão	178 e 179
-----------------	-----------------------------	-----------

(VIII.45	) - Curva ($\Theta - T$)	179
(VIII.54	) - Curva ($C_v - T$)	184

Potássio

(VIII.46,47,48)	- Curvas de dispersão	180 e 181
(VIII.49	) - Curva ($\Theta - T$)	181
(VIII.54	) - Curva ($C_v - T$)	184

Rubídio

(VIII.50,51,52)	- Curvas de dispersão	182 e 183
(VIII.53	) - Curva ($\Theta - T$)	183
(VIII.54	) - Curva ($C_v - T$)	184

α -Ferro

(VIII.55,56,57)	- Curvas de dispersão	185 e 186
(VIII.58	) - Curva ($\Theta - T$)	186

Molibdênio

(VIII.59,60,61)	- Curvas de dispersão	187 e 188
(VIII.62	) - Curva ($\Theta - T$)	188

Tungstênio

(VIII.63,64,65)	- Curvas de dispersão	189 e 190
(VIII.66	) - Curva ($\Theta - T$)	190

Cromo

(VIII.67,68,69)	- Curvas de dispersão	191 e 192
(VIII.70	) - Curva ($\Theta - T$)	193

METAIS H.C.P.

Magnésio

- (VIII.71,72) - Curvas de dispersão201
(VIII.73) - Curva (θ - T)202

Térbio

- (VIII.74,75) - Curvas de dispersão203
(VIII.76) - Curva (θ - T)204

Hólmio

- (VIII.77,78) - Curvas de dispersão205
(VIII.79) - Curva (θ - T)206

Zircônio

- (VIII.80,81) - Curvas de dispersão207 e 208
(VIII.82) - Curva (θ - T)209

Escândio

- (VIII.83,84) - Curvas de dispersão210 e 211
(VIII.85) - Curva (θ - T)212

Ítrio

- (VIII.86,87) - Curvas de dispersão213 e 214
(VIII.88) - Curva (θ - T)215

Tálio

- (VIII.89,90) - Curvas de dispersão216 e 217
(VIII.91) - Curva (θ - T)218

RELAÇÃO DAS TABELAS

(IV.1)	- Vizinhos mais próximos do ion de índice "0" para a rede f.c.c., suas coordenadas cartesianas, cossenos diretores e constantes de força	60, 61 e 62
(IV.2)	- Vizinhos mais próximos do ion de índice "0" para a rede b.c.c., suas coordenadas cartesianas, cossenos diretores e constantes de força	63, 64 e 65
(IV.3)	- Vizinhos mais próximos do ion de índice "0" para a estrutura h.c.p., suas coordenadas cartesianas, cossenos diretores e constantes de força	70
(IV.4)	- Vizinhos mais próximos do ion de índice "0" para a estrutura h.c.p., suas coordenadas cartesianas, cossenos diretores e constante de força	71
(VI.1)	- $N_i=48$ pontos, incluindo-se a origem, não equivalentes pertencentes à parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus respectivos pesos estatísticos, para cristais f.c.c., com $N=10$	118 e 119
(VI.2)	- $N_i=47$ pontos, incluindo-se a origem, não equivalentes pertencentes à parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus respectivos pesos estatísticos, para cristais b.c.c., com $N=10$	120 e 121
(VI.3)	- $N_i=84$ pontos, incluindo-se a origem, não equivalentes pertencentes a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus respectivos pesos estatísticos, para cristais h.c.p., com $N=10$	122, 123 e 124

(VII.1)	- Dados para o cálculo das constantes de força e frequências para os metais f.c.c.	128
(VII.2)	- Dados para o cálculo das constantes de força e frequências para os metais b.c.c.	129
(VII.3)	- Dados para o cálculo das constantes de força e frequências para os metais h.c.p.	130
(VII.4)	- Constantes de força para os metais f.c.c.	131
(VII.5)	- Constantes de força para os metais b.c.c.	132
(VII.6)	- Constantes de força para os metais h.c.p.	133
(VIII.1)	- Calores específicos para o Cobre, Níquel, Prata	159
(VIII.2)	- Calores específicos para o Alumínio e Paládio	160
(VIII.3)	- Calores específicos para o Chumbo	163

R E S U M O

No presente trabalho, a dinâmica de rede de 23 metais - 16 metais cúbicos e 7 metais h.c.p. - é desenvolvida com base no modelo de Launay extendido. Os resultados alcançados por este trabalho revelam que, enquanto o modelo original de Launay apresenta falhas na compreensão de dinâmica de rede de metais simples, com o presente esquema foi possível chegar a resultados consideravelmente satisfatórios no estudo das propriedades vibracionais de vários metais cúbicos f.c.c. e b.c.c. e diversos metais com estrutura h.c.p.

Foram determinados, teoricamente, para os metais considerados : as curvas de dispersão de fonons ao longo das principais direções de simetria cristalinas, o calor específico a volume constante C_v e as curvas $(\theta - T)$, e, a comparação dos resultados teóricos com os experimentais revela uma excelente concordância dos primeiros com os últimos o que conduziu a um sucesso para o modelo empregado.

Os resultados preditos pelo presente modelo, em certos casos, apresentam-se superiores aqueles encontrados por modelos altamente sofisticados.

CAPÍTULO I

TEORIAS CLÁSSICAS PARA O CALOR ESPECÍFICO E FUNDAMENTOS PARA AS TEORIAS DE DINÂMICA DE REDE DOS SÓLIDOS CRISTALINOS

As teorias sobre dinâmica de rede tiveram seus fundamentos no desenvolvimento das teorias clássicas para o calor específico dos sólidos. A maior preocupação das teorias de calor específico dos sólidos tem sido a descrição da variação do calor específico com a temperatura.

Em 1819, DULONG e PETIT¹ observaram que para muitos elementos sólidos o calor específico atômico (produto do peso atômico pelo calor específico) se mantinha constante, independente do elemento em observação, para um intervalo grande de temperatura e aproximadamente igual a 6.4 calorias por molécula-grama. Muitos dos trabalhos experimentais, sobre calores específicos atômicos, desenvolvidos durante um período de noventa anos estiveram devotados a testar a referida lei empírica, conhecida como LEI DE DULONG e PETIT¹. Havia algumas exceções a esta lei, e entre elas figuravam como as mais notáveis o carbono e o silício, embora, para altas temperaturas, seus calores específicos-atômicos também se aproximavam de 6.4.

Mais tarde a TEORIA CINÉTICA fez as seguintes considerações. Uma molécula-grama de um sólido contém N (número de Avogadro) átomos ligados a posições fixas por forças harmônicas. Cada átomo tem seis graus de liberdade, três referentes a energia cinética e três referentes a energia potencial. Associando-se a quantidade $\frac{1}{2} KT$ (K = constante de Boltzman e T = temperatura absoluta) a cada grau de liberdade, a energia total U de cada molécula-grama do sólido considerado é então igual a :

$$U = 6N \cdot \frac{1}{2} KT = 3N KT = 3 RT \quad (I-1)$$

onde $R = NK$ é a constante dos gases e aproximadamente igual a $2 \text{ cal./}(\text{mol})^\circ\text{K}$.

O calor específico atômico, a volume constante, C_v , fica, então dado por :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3R \approx 6 \text{ cal/mol} \quad (I-2)$$

Observa-se então, uma pequena diferença entre esse resultado e aquele obtido por Dulong e Petit¹, e essa diferença é devida ao fato de que C_p (calor específico à pressão constante), que é a quantidade determinada experimentalmente é sempre ligeiramente maior do que C_v .

A teoria clássica foi incapaz de descrever satisfatoriamente os elementos então anômalos. Mais tarde quando se melhorou as técnicas experimentais, encontrou-se que o calor específico atômico de todos os sólidos, para baixas temperaturas, caía rapidamente a partir de $3R$ e tendia a zero com T . Uma outra dificuldade dessa teoria, foi não levar em conta, para o cálculo de C_v , a contribuição dos eletrons livres nos metais. Muito mais tarde - Sommerfeld² mostrou que essa contribuição dos eletrons livres - nos metais é muito pequena e que somente para temperaturas muito baixas ela se apresenta significativa.

A TEORIA MODERNA de calor específico foi iniciada por EINSTEIN³ (1907) que ainda manteve a consideração dos N átomos ligados a posições fixas por forças harmônicas, das teorias anteriores.

Einstein³ entrou com uma nova consideração, de que cada átomo vibrava como um oscilador tridimensional independentemente

de todos os outros, todos com a mesma frequência ν_E . Aplicou a lei quântica da equipartição da energia para os osciladores e usando a estatística de Boltzmann obteve para a dependência da energia U de todos os osciladores, com a temperatura T a expressão :

$$U = \frac{3N h \nu_E}{e^{\frac{h \nu_E}{KT}} - 1} \quad (I-3)$$

com h = constante de Planck.

A quantidade $\theta_E = h \nu_E / K$ tem a dimensão de temperatura e foi chamada temperatura característica de Einstein.

Dai a expressão para o calor específico C_V ficava :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (I-4)$$

$$\text{com } x = \frac{h \nu_E}{KT} = \frac{\theta_E}{T}$$

Einstein³ pretendia explicar duas dificuldades referentes a calores específicos atômicos com a ajuda da teoria quântica. Primeiramente era sabido que certos elementos como o carbono, boro e silício, possuem calores específicos atômicos consideravelmente menores do que o valor $3R$ dado pela lei de Dulong e Petit. Em segundo lugar, Drude propôs em seu trabalho (1904) que o fenômeno de dispersão ótica dos sólidos poderia ser explicado supondo que os átomos tem estruturas complicadas. Às frequências do infravermelho ele atribuiu a vibração de cada átomo como um todo e as frequências do ultravioleta foram atribuídas às vibrações internas dos átomos. Esta explicação plausível da dispersão ótica introduziu uma dificuldade na teoria dos calores específicos atômicos.

A expressão (I-4) não incluía as vibrações internas dos átomos. Se ν representa uma frequência vibracional do infravermelho e $\nu_1, \nu_2, \dots$ são frequências do ultravioleta e representam vibrações internas dos átomos, então a expressão de Einstein para C_V incluindo as vibrações ^{internas} dos átomos fica dada por :

$$C_V = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + 3R \sum_i \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \quad (I-5)$$

com $x = h\nu/KT$ e $x_i = h\nu_i/KT$

Com isto Einstein resolveu as duas dificuldades levantadas acima, do seguinte modo. Para $T = 300^\circ K$ a relação $\frac{KT}{h\nu} = 1$ e isto corresponde a um comprimento de onda $\lambda = c/\nu = 48\mu$ (c = velocidade da luz). Então o carbono (diamante), boro, silício e outras substâncias que possuem calores específicos atômicos menores do que $3R$ na temperatura ambiente, são materiais para os quais $\frac{KT}{h\nu} < 1$, nessa temperatura, daí, tais substâncias estão associadas a um comprimento de onda infravermelho $\lambda < 48\mu$. A maioria dos elementos tem para C_V , na temperatura ambiente o valor encontrado por Dulong e Petit ¹ porque possuem um comprimento de onda característico λ maior do que 48μ . Tomando $C_V = 1.838$ ⁴ para o diamante em $T = 331^\circ K$, Einstein ⁴ predisse um máximo de absorção para o diamante em 11μ . A figura (I-1) abaixo mostra a variação de C_V com a quantidade $KT/h\nu$ obtida pela teoria de Einstein. Observando-se essa curva, nota-se que quando $\frac{KT}{h\nu_i} < 0.1$ em uma dada temperatura, a contribuição para o calor específico atômico de qualquer grau de liberdade possuindo uma frequência característica satisfazendo a desigualdade acima, é completamente desprezível nessa temperatura. Se $T = 300^\circ K$ a condição para o comprimento de onda característico é que $\lambda < 4.8\mu$. Como as vibrações inter-

nas dos átomos estão associados comprimentos de onda na região do ultravioleta, de acordo com a teoria de Drude, a condição $\lambda < 4.8\mu$ está perfeitamente satisfeita.

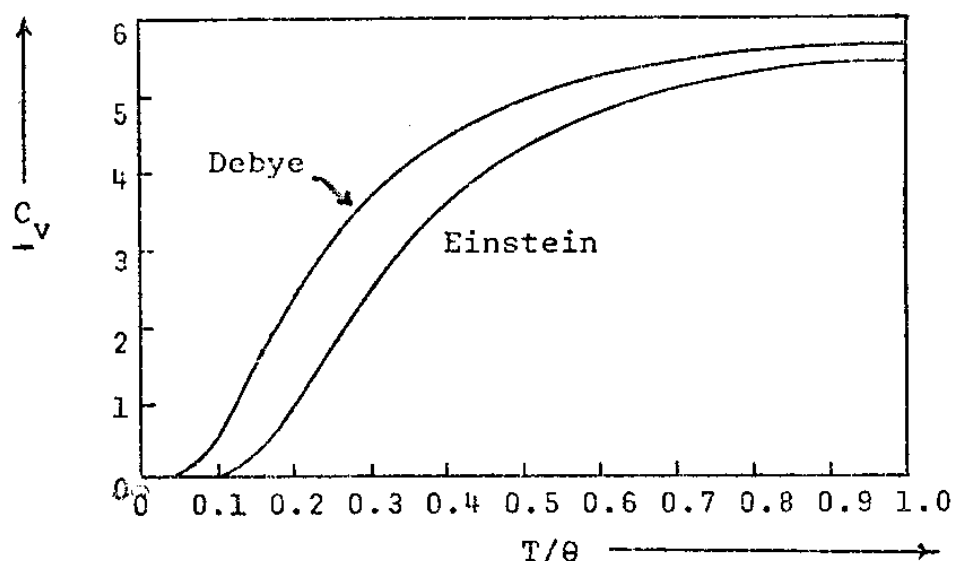


FIG. 1.1 : Calor específico atômico C_v como função de (T/θ) .

Apesar da teoria de Einstein explicar satisfatoriamente os dois paradoxos, citados anteriormente, ela falhou não concordando suficientemente com os resultados experimentais para baixas temperaturas, região em que os valores de C_v dados pela teoria de Einstein caem mais rapidamente do que os valores experimentais. Em 1911, Einstein⁵ mesmo concluiu que essa falha se deve ao fato de sua teoria ter usado um único valor ν_E para a frequência dos osciladores e a independência dos N átomos.

Um ligeiro melhoramento foi feito por NERST e LINDEMANN⁶ (1911) que fizeram uma escolha empírica de duas frequências - uma o dobro da outra - encontrando para C_v a expressão :

$$C_v = \frac{3R}{2} \left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{1}{4} \frac{x^2 e^{x/2}}{(e^{x/2} - 1)^2} \right], \quad x = \theta_E/T \quad (I-6)$$

Essa expressão deu excelentes resultados para calores específicos de cristais iônicos.

Por volta de 1911, considerou-se a possibilidade de melho -

rar a fórmula de Einstein empregando-se um grande número de frequências e associando-se essas frequências com ondas elásticas.

DEBYE⁷ (1912) introduziu um melhoramento usando um modo aproximado de considerar a interdependência dos átomos. Ele considerou o sólido como um meio contínuo elástico para determinar os seus modos normais de vibração e substituiu o valor singular de frequência ν_E usado por Einstein, por um espectro de frequências. Como o sólido é caracterizado por uma extensão finita, então deveria ter um número finito de modos limitados por uma frequência máxima ν_D .

Pode-se demonstrar que para um meio elástico contínuo, o número de modos normais de vibração que jazem entre uma frequência ν e $\nu + d\nu$ é dado por :

$$dN = 4\pi V \left[\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right] \nu^2 d\nu = \alpha \nu^2 d\nu = g(\nu) d\nu \quad (I-7)$$

onde c_l e c_t são respectivamente as velocidades das ondas longitudinal e transversal no meio contínuo elástico. Sabendo-se que só podem existir $3N$ modos normais em um sólido finito de N átomos, então se tem :

$$\int_0^{\nu_D} \alpha \nu^2 d\nu = 3N = \frac{\alpha \nu_D^3}{3} \quad (I-8)$$

daí, conhecendo-se as propriedades elásticas do sólido pode-se calcular a frequência característica de Debye ν_D .

A energia do sólido fica dada então pela expressão :

$$U = \alpha \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/KT} - 1} = \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/KT} - 1} \quad (I-9)$$

Tal como na teoria de Einstein a quantidade $h\nu_D/K$ tem dimen-

são de temperatura e $\bar{\epsilon}$ conhecida como a temperatura característica de Debye θ_D . Fazendo-se $x = \theta_D/T$, a função de Debye $D(x)$ fica definida por :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3 dt}{e^t - 1} \quad \text{onde } t = h\nu/KT \quad (I-10)$$

Assim a energia do sólido U e o calor específico C_V ficam dados pelas expressões :

$$\left. \begin{aligned} U &= 3 R T D(x) = 9R \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{t^3 dt}{e^t - 1} \\ C_V &= 3R \left[D(x) - x D'(x) \right] \end{aligned} \right\} \quad (I-11)$$

Esta expressão, no seu conto total, concorda melhor com os resultados experimentais do que a teoria de Einstein (ver figura (I-1)). Os valores de ν_D determinados a partir das constantes elásticas - concordam satisfatoriamente bem com o valor obtido a partir do calor específico.

Para altas temperaturas $\theta/T \ll 1$, a energia U aproxima-se do valor $3 R T$, daí o valor limite de C_V para altas temperaturas - é o valor dado por Dulong e Petit - $3R$.

Para temperaturas extremamente baixas $\theta/T \gg 1$, $x \rightarrow \infty$ e $D(x) \rightarrow \pi^4/5x^3$ de modo que :

$$\left. \begin{aligned} U &\approx \frac{3\pi^4 R}{5} \cdot \frac{T^4}{\theta_D^3} \\ C_V &= \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (I-12)$$

Por estas expressões se observa então que para baixas temperaturas C_V é proporcional a T^3 e este resultado, bastante interessante, tem sido verificado experimentalmente e é a "lei T^3 " de

Debye⁷ de baixas temperaturas, para o calor específico.

BORN e von KÄRMÄN⁸ (1912, 1913) consideraram com mais detalhe o problema da interdependência dos N átomos, admitindo que as N -partículas se acham interagindo por forças harmônicas. Eles mostraram que os modos normais de vibração de um sólido são os autovalores de uma matriz ($3N \times 3N$). Impondo certas condições de contorno esta matriz pode ser fatorada em matrizes (3×3). Para se determinar os elementos dessas matrizes há que se considerar a estrutura do sólido e as forças entre os átomos. Em princípio, se um número suficiente dos autovalores dessas matrizes pode ser encontrado, então a função distribuição de freqüências poderá ser determinada. Na prática, este processo envolve um trabalho muito grande. Muitas técnicas refinadas, como as de Blackman⁹ (1937), Montroll¹⁰ (1942), e muitas outras, puderam reduzir esse enorme trabalho consideravelmente e apurar a correção da função distribuição de freqüências $g(\nu)$.

Curvas típicas para $g(\nu)$ são mostradas na figura (I-2) abaixo.

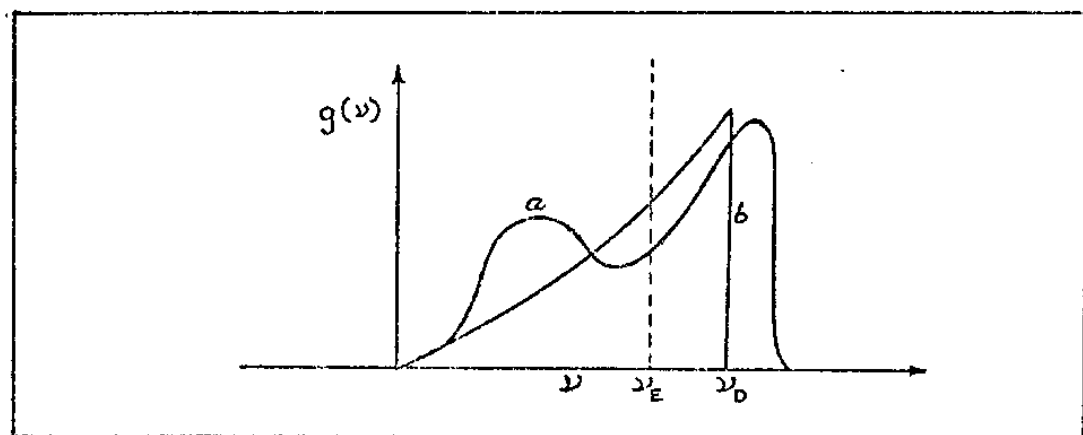


FIG. I.2 : Curvas distribuição de freqüências $g(\nu)$. Espectros de Born-Von-Kármán e de Debye .

A figura (I-2) mostra dois pontos interessantes na curva $g_1(\nu)$ - que é a forma correta de $g(\nu)$, são dois máximos ocorrendo para-

duas frequências, uma aproximadamente o dobro da outra. Isto mostra alguma justificação teórica para a teoria de Nernst-Lindemann.⁶ O mais importante, entretanto, é o fato de que na região de baixas frequências a função $g(\nu)$ é proporcional a ν^2 . Para baixas temperaturas somente as baixas frequências são excitadas e desempenham alguma parte importante no comportamento térmico do sólido. Em baixas temperaturas, então, todos os sólidos tem um espectro de frequências do tipo de Debye⁷ e C_V proporcional a T^3 , mostrando o caráter universal da "lei T^3 " de Debye⁷, desde que a temperatura seja baixa o suficiente para que somente as mais baixas frequências sejam excitadas.

Para altas temperaturas todas as teorias acima predizem - que C_V tende para o valor de Dulong e Petit¹ - $3R$, mas em muitas substâncias este resultado foi encontrado experimentalmente incorreto. Há duas possíveis razões para isto. Para temperaturas muito altas pode não ser possível excluir o efeito da contribuição do calor específico eletrônico o qual é proporcional à temperatura T . Uma outra razão é que em altas temperaturas, próximo ao ponto de fusão do sólido, as vibrações dos átomos podem ser tão grandes que elas não possam mais ser consideradas harmônicas, o que todas as teorias, até aqui consideradas, têm assumido.

Uma análise mais detalhada do modelo de Born-von Kármán⁸, que forneceu muitos subsídios para o desenvolvimento de uma parte do nosso trabalho, com relação à interação ion-ion, encontra-se desenvolvida no Capítulo IV.

CAPÍTULO II

DINÂMICA DE REDE DOS METAIS E INFLUÊNCIA DOS ELETRONS DE CONDUÇÃO

II.1 - Teoria Clássica das Vibrações da Rede na Aproximação Harmônica

Consideremos um cristal não contendo impurezas, vacâncias ou "dislocations". Por simplicidade nos restringiremos às redes primitivas monoatômicas, pois a generalização do tratamento para redes com base ^{11, 12, 13, 14, 15-21} é imediata.

Se é válida a aproximação adiabática, a Hamiltoniana para os ions da rede é dada por :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\ell} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}(\ell)^2} + \sum_{\ell > \ell'} U_I(\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')) + E_n(\vec{R}) \quad (II.1)$$

onde :

M : massa do ion .

$\vec{R}(\ell)$: vetor de posição do ℓ -ésimo ion .

$U_I(\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell'))$: operador energia potencial da interação entre os ions, incluindo a repulsão Coulombiana entre os ions e a interação de "exchange" do caroço.

$E_n(\vec{R})$: autovalores dependem parametricamente das posições dos ions, $\vec{R}$.

A parte correspondente a energia potencial fica dada por :

$$V(\vec{R}) = \sum_{\ell > \ell'} U_I(\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')) + E_n(\vec{R}) \quad (II.2)$$

Ao valor mínimo dessa energia potencial corresponde uma configuração de equilíbrio para os ions formando uma rede perfeta.

Em termos dos vetores fundamentais $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ do espaço direto a posição de equilíbrio dos ions pode ser dada por :

$$\vec{r} = \ell_1 \vec{a} + \ell_2 \vec{b} + \ell_3 \vec{c} \quad (\text{II.3})$$

onde ℓ_1 , ℓ_2 , ℓ_3 são números inteiros e podem ser positivos, negativos ou nulos dentro de certos limites e aos quais costuma-se referir, de um modo global, simplesmente, como $\vec{\ell}$.

Devido a flutuações térmicas, os átomos que constituem o sólido cristalino executam pequenas oscilações ao redor de suas posições de equilíbrio. Chamemos de $\vec{u}(\ell)$ os deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio. Assim sendo a posição deslocada de um átomo fica dada pelo vetor :

$$\vec{R}(\ell) = \vec{\ell} + \vec{u}(\ell) \quad (\text{II.4})$$

Para pequenas oscilações, podemos expandir a energia potencial em potências dos deslocamentos. Se os deslocamentos são muito pequenos quando comparados com as distâncias interatômicas, a série converge rapidamente e este fato ocorre para a maioria dos cristais em temperaturas não muito próximas do seu ponto de fusão. Uma boa aproximação é obtida, desprezando-se os termos com potências de expoente maior que dois no desenvolvimento ^{em série} de $V(\vec{R})$ o que caracteriza a *aproximação harmônica*.

$$V(\vec{R}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell'} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\ell) \partial u_{\beta}(\ell')} \bigg|_0 u_{\alpha}(\ell) u_{\beta}(\ell') \quad (\text{II.5})$$

onde o índice "0" na derivada parcial significa que ela é avaliada na configuração de equilíbrio.

Na configuração de equilíbrio o termo linear do desenvolvimento de $V(\vec{R})$ em (II.5) desaparece, já que, nesse caso, $\vec{u}(\ell) = 0$.

As componentes cartesianas α ($\alpha = x, y, z$) da força de qualquer ion são :

$$-\frac{\partial V(\vec{R})}{\partial u_{\alpha}(\ell)} = - \sum_{\ell' \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\ell) \partial u_{\beta}(\ell')} \bigg|_0 u_{\beta}^{(\ell')} \quad (II.6)$$

As equações do movimento do ion ficam :

$$M u_{\alpha}^{(\ell)} = - \frac{\partial V(\vec{R})}{\partial u_{\alpha}(\ell)} = - \sum_{\ell' \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\ell) \partial u_{\beta}(\ell')} \bigg|_0 u_{\beta}^{(\ell')} \quad (II.7)$$

Por aí se vê que a constante de força :

$$v_{\alpha\beta}^{(\ell, \ell')} = \sum_{\ell' \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\ell) \partial u_{\beta}(\ell')} \bigg|_0 = - \frac{M u_{\alpha}^{(\ell)}}{u_{\beta}^{(\ell')}} \quad (II.8)$$

é igual ao valor negativo da componente cartesiana α agindo no átomo em $\vec{R}(\ell)$ quando o átomo em $\vec{R}(\ell')$ é deslocado de uma distância unitária, na direção β , de sua posição de equilíbrio.

Da definição de constante de força (II.8), notamos que :

$$v_{\alpha\beta}^{(\ell, \ell')} = v_{\beta\alpha}^{(\ell', \ell)} \quad (II.9)$$

A simetria translacional da rede exige que :

$$v_{\alpha\beta}^{(\ell, \ell')} = v_{\alpha\beta}^{(\ell - \ell')} \quad (II.10)$$

Se a rede inteira é submetida a uma translação uniforme, então $u_{\alpha}^{(\ell)}$ é constante e a partir da expressão (II.7) podemos tirar as seguintes condições para as constantes de força :

$$\sum_{\ell'} v_{\alpha\beta}^{(\ell - \ell')} = 0 \quad (II.11)$$

Há ainda relações restritivas devido à invariança da energia potencial frente a rotações de corpo rígido, tal como :

$$\sum_{\ell'} V_{\alpha\beta}^{(\ell - \ell')} (\vec{\ell} - \vec{\ell}')_{\lambda} = \sum_{\ell'} V_{\alpha\lambda}^{(\ell - \ell')} (\vec{\ell} - \vec{\ell}')_{\beta} \quad (II.12)$$

Estas condições não dependem da consideração da periodicidade da rede, mas são válidas para qualquer sistema de partículas-para o qual a energia potencial é uma forma quadrática nos deslocamentos das partículas de suas posições de equilíbrio.

Escolhemos para a equação (II.7) uma solução da forma

$$\vec{u}(\ell) = (M N)^{-1/2} \vec{\epsilon}_K a_K e^{i\vec{K} \cdot \vec{\ell}} \quad (II.13)$$

onde :

N : é o número total de celas unitárias no cristal, i.é., número de ions

$\vec{\epsilon}_K$: versor de polarização

$\vec{K}$: vetor de propagação, $|\vec{K}| = 2\pi/\lambda$, com λ o comprimento de onda das ondas da rede

a_K : $a_{K0} e^{i\omega_K t}$

Levando (II.13) em (II.7) chegamos a equações da forma :

$$(D - \omega^2 I) \vec{\epsilon}_K = 0 \quad (II.14)$$

com :

D : é uma matriz hermitiana

$\vec{\epsilon}_K$: é uma matriz coluna

A matriz dinâmica D tem elementos $D_{\alpha\beta}$ dados por :

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}) = M^{-1} \sum_{\ell'} V_{\alpha\beta}^{(\ell - \ell')} e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{\ell} - \vec{\ell}')} \quad (II.15)$$

Devido a identidade estrutural de todas as celas unitárias, a somatória acima não depende de λ , a posição da cela unitária contendo o átomo origem.

As equações (II.14) representam um sistema de três equações lineares homogêneas em $\epsilon_{K\beta}$. As três soluções $\omega_p(\vec{K})$, $p = 1, 2, 3$ para cada valor de $\vec{K}$ são obtidas das raízes da equação:

$$|D - \omega^2 I| = 0 \quad (II.16)$$

A relação entre a frequência ω e o vetor de propagação $\vec{K}$ para uma polarização p é conhecida como relação de dispersão:

$$\omega = \omega_p(\vec{K}) \quad , \quad p = 1, 2, 3 \quad (II.17)$$

Os três vetores de polarização $\vec{e}_{Kp}$ satisfazem as relações :

$$\left. \begin{aligned} \vec{e}_{Kp} \cdot \vec{e}_{Kp'} &= \delta_{pp'} \\ \sum_p \epsilon_{Kp\alpha} \epsilon_{Kp\beta} &= \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \right\} \quad (II.18)$$

Os modos de vibração para os quais $\vec{e}_{Kp}$ é paralelo a $\vec{K}$ são chamados longitudinais e transversais aqueles para os quais $\vec{e}_{Kp}$ é perpendicular a $\vec{K}$.

II.2 - Teorias Fenomenológicas

Nas teorias fenomenológicas as matrizes dinâmicas são calculadas fenomenologicamente a partir de quantidades experimentais. Em alguns modelos, para matriz dinâmica é tomada simplesmente a matriz de interação ion-ion $D_{\alpha\beta}^I(\vec{K})$. Em outros modelos,

a matriz dinâmica é separada em duas partes :

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}) = D_{\alpha\beta}^I(\vec{K}) + D_{\alpha\beta}^e(\vec{K}) \quad (II.19)$$

onde $D_{\alpha\beta}^e(\vec{K})$ é a matriz de interação eletrôn-ion e é também calculada fenomenologicamente .

O termo da matriz dinâmica, correspondente a interação ion-ion $D_{\alpha\beta}^I(\vec{K})$ forma a maior parte da matriz dinâmica total $D_{\alpha\beta}(\vec{K})$. O termo $D_{\alpha\beta}^e(\vec{K})$ pode ser pensado como uma perturbação à parte de interação ion-ion $D_{\alpha\beta}^I(\vec{K})$.

Apesar do termo $D_{\alpha\beta}^e(\vec{K})$ ter um valor geralmente pequeno , tem-se encontrado que ele dá uma razoável contribuição para os valores numéricos das frequências.

Os primeiros trabalhos no campo de dinâmica de rede tais como os de Einstein,³ Debye⁷ e Born-von-Karman⁸ não levaram em conta a contribuição dos eletrons de condução no movimento dos ions da rede, desprezando o termo $D_{\alpha\beta}^e(\vec{K})$.

O primeiro modelo utilizando constante de força, desenvolvido para o estudo de dinâmica de rede dos metais é devido a BORN-VON-KÁRMÁN⁸ cujo modelo tem sido básico para o desenvolvimento de modelos mais acurados, embora não leve em conta o efeito dos eletrons de condução no movimento dos ions, maiores detalhes deste modelo estão desenvolvidos no Capítulo IV deste trabalho.

^{9, 23-26} BLACKMANN aplicou este modelo para o estudo das vibrações da rede em uma rede linear, uma rede bidimensional e uma rede cúbica simples. Seus cálculos são considerados como os mais clássicos no campo de dinâmica de rede. Foi o primeiro trabalho que provou a insuficiência do modelo de Debye⁷ e a superioridade do modelo de Born-von-Karman⁸ em relação ao de Debye. É interessante ressaltar a esta altura que ambos os modelos, o de Debye⁷ e o

de Born-von-Karman⁸ surgiram quase simultaneamente, embora, o modelo simples de Debye tenha eclipsado o outro durante aproximadamente duas décadas.

O uso de uma interação traduzida por uma força do tipo - central pelo modelo de Born-von-Karman⁸ conduz a uma relação teórica entre as constantes elásticas conhecida como relação de Cauchy que para metais cúbicos é :

$$C_{12} = C_{44} . \quad (II.20)$$

Os valores experimentais destas constantes elásticas determinados por diversos trabalhos, não obedecem a relação de Cauchy e este fato é conhecido como falha da relação de Cauchy. O valor de C_{12} tem sido encontrado cerca de duas a quatro vezes maior que o de C_{44} . Esta falha da relação de Cauchy para os metais tem recebido uma grande atenção de muitos pesquisadores. Uma possível solução para este problema seria o uso de forças de interação do tipo não central entre os átomos. Um cálculo baseado em forças não centrais foi realizado pelos mesmos Born e Karman⁸. - Dayal²⁷ usou tais forças para interpretar as propriedades vibracionais da rede de muitos metais. Horton e Shiff²⁸ também usaram forças não centrais em seus trabalhos. O uso de forças não centrais é, entretanto, questionável devido ao empacotamento esférico dos átomos na maioria dos metais o que favorece o uso de interação do tipo central entre eles.

A primeira interpretação satisfatória para a falha da relação de Cauchy foi proposta por FUCHS²⁹. Ele atribuiu essa falha à falta de considerar a presença dos elétrons de condução nos metais. Seguindo a teoria de Wigner-Seitz da coesão metálica Fuchs dividiu a interação total presente nos metais em duas partes. Uma

delas representada por uma interação central entre ions e a outra uma interação dependente de volume entre ions e eletrons de condução. Fuchs²⁹ mostrou que as forças de volume não se alteram apreciavelmente naquelas deformações em que o volume do cristal permanece constante. Tais deformações são caracterizadas pelas constantes elásticas ($C_{11} - C_{12}$) e C_{44} . Ele calculou estas constantes elásticas a partir do uso da interação central apenas enquanto que na determinação de C_{11} e C_{12} a interação dependente de volume foi também incluída. A ideia de Fuchs²⁹ pode ser expressa matematicamente do seguinte modo : seja C'_{11} , C'_{12} e C'_{44} os valores experimentais das constantes elásticas enquanto que C_{11} , C_{12} e C_{44} são os valores das constantes elásticas calculados com base na interação central entre os átomos, daí existem as seguintes relações entre elas :

$$\left. \begin{aligned} C_{11} - C_{12} &= C'_{11} - C'_{12} \\ C_{44} &= C'_{44} \end{aligned} \right\} \quad (II.21)$$

Estas relações são conhecidas como as relações de Fuchs. Elas tem tido uma influência muito grande em todos os cálculos subsequentes do espectro de vibração e calor específico dos metais e tem contribuído para a emergência de duas espécies de modelos de força na teoria do calor específico. Em uma delas, desenvolvida por FINE³⁰, LEIGHTON³¹ e BAUER³² a discrepância de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) é subtraído dos valores experimentais das constantes elásticas C_{11} e C_{12} . As novas constantes resultantes dessa subtração junto com C_{44} são usadas para estabelecer um modelo de força central e discutir as propriedades vibracionais dos metais. É óbvio que estes trabalhos ignoram o termo $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$. Eles têm tentado justifi -

car seu modelo enfatizando que o volume todo do cristal não muda durante o curso das vibrações da rede. Este método tem sido seguido por Fine³⁰ para o tungstênio, por Bauer³² para o sódio e por Leighton³¹ para a prata.

O segundo modelo introduz um termo adicional na matriz dinâmica o qual afeta apenas a componente longitudinal do movimento e está relacionado com o "bulk modulus" do gás de eletrons o qual tem sido identificado com a discrepância de Canchy - $(C_{12} - C_{44})$.

Este modelo é seguido por de LAUNAY³³, LEIBFRIED e BRE³⁴ NIG³⁴, e SHARMA e JOSHI³⁵.

De Launay³³ considerou uma rede pontual de ions embebida em um gás de eletrons. A parte correspondente a interação ion-ion da matriz dinâmica $D_{\alpha\beta}^I$ é a mesma usada por Leighton³¹. Para o cálculo de $D_{\alpha\beta}^e$ de Launay³³ assumiu que os eletrons se comportam como um meio gasoso possuindo um "bulk modulus", mas não "shear modulus", e que durante a passagem de ondas longitudinais, compressões e rarefações periódicas se estabelecem no gás de eletrons. Devido ao gás ser incapaz de sustentar um "shear strain" não existe nenhum efeito durante a passagem de ondas transversais pelo sólido. No modelo de Launay³³ a equação do movimento de um ion tem a mesma forma daquela do modelo de Leighton³¹.

As equações que descrevem as soluções de ondas planas são modificadas devido a alteração causada pelo gás de eletrons. As constantes de força α_1 , α_2 são usadas para as ondas transversais e α'_1 , α'_2 para as longitudinais. Quando ondas térmicas não são puramente longitudinais e nem puramente transversais os deslocamentos são decompostos em direções paralelas e perpendiculares a direção de propagação o efeito do gás de eletrons se opera somente na componente longitudinal. Assim as quatro constantes -

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2$ são calculadas usando-se três constantes elásticas e seriam reduzidas a três independentes devido à implicação imposta ao determinante secular transformando-se no determinante de Cristoffel no limite de ondas longas. De Launay³³, deste modo, obteve a condição adicional entre as constantes de força

$$(\alpha'_1 - \alpha_1) = 4(\alpha'_2 - \alpha_2) \text{ para f.c.c. } 2(\alpha'_1 - \alpha_1) = 3(\alpha'_2 - \alpha_2) \text{ para b.c.c.}$$

Assim, a determinante secular contém termos adicionais em relação aqueles obtidos pela formulação de Leighton³¹ e formam as expressões para a contribuição eletrôn-ion $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$.

O modelo de Launay foi usado para estudar diversos metais por Singh^{34,35}, Singh e Dayal³⁶, Sharan³⁷, Sharan e Dayal^{38,39} e Srivastava⁴⁰, cujos cálculos revelaram o sucesso do modelo na interpretação das curvas experimentais ($\theta - T$) de diversos metais cúbicos.

A contribuição eletrônica oferecida pelo modelo de Leibfried e Brenig⁴¹ é basicamente semelhante a de Launay³³. Eles não se detêm em detalhes com relação ao espectro de frequências mas preferivelmente se preocupam com certos valores médios de potências das frequências. Expressam a energia térmica como a soma de uma função de Debye e uma função de Einstein, cujos parâmetros foram determinados a partir dos valores médios mencionados acima.

Recentemente SHARMA e JOSHI⁴² desenvolveram um modelo que difere do modelo de Launay somente no cálculo da parte correspondente à interação eletrôn-ion, $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$. Para este propósito eles consideraram um gás de elétrons livres preenchendo o poliedro atômico e substituíram o poliedro atômico por esferas de Wigner-Seitz de raio r_s e volume igual ao volume atômico. Sabe-se que o deslocamento dependente do movimento térmico, no meio de um gás de elétrons distribuído uniformemente no ponto $(\vec{x} + \vec{r})$ dentro da

esfera de Wigner-Seitz, com centro em $\vec{r}$ é da forma

$$\vec{u}(\vec{r} + \vec{r}) = \vec{A} e^{i [\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}) - \omega t]} \quad (II.22)$$

O vetor $\vec{r}$ dá o ponto, no meio eletrônico onde é considerado o "strain" de compressão $\chi(\vec{r}) = - \text{div } \vec{u}(\vec{r})$. O valor médio do "strain" de compressão, devido a passagem de uma onda térmica, extendido sobre toda esfera de Wigner-Seitz fica dado por :

$$\langle \chi(\vec{r}) \rangle = -i (\vec{A} \cdot \vec{k}) e^{i [\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t]} G(Kr_s) \quad (II.23)$$

onde

$$G(x) = 3(\text{sen } x - x \cos x)/x^3 \quad (II.24)$$

Isto dá para a energia potencial dependente de volume do cristal, devido aos eletrons de condução a expressão :

$$V_e = \frac{1}{4} (\vec{A} \cdot \vec{k})^2 G^2(Kr_s) K_e v_c \quad (II.25)$$

onde K_e é o "bulk modulus" do gás eletrônico e v_c o volume da célula unitária do cristal.

Eles substituíram os termos dependentes de volume junto com os termos de interação central na equação de movimento e obtiveram a expressão para $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$.

Sharma e Joshi⁴², aplicaram seu modelo para estudar as vibrações da rede no sódio e cobre.

Gupta e Sharma⁴⁴, Gupta e Kishore⁴⁵, Pal e Sharma⁴⁶, Pal e Gupta⁴⁷ usaram este modelo para estudar propriedades vibracionais de outros metais cúbicos e mostraram que este modelo interpreta satisfatoriamente os resultados experimentais tanto os das curvas de dispersão como os de calor específico.

Gupta e Dayal⁴⁸ usaram o modelo de Sharma e Joshi^{42,43} para de-
terminar a parte da matriz dinâmica $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$ ⁴⁹ de metais h.c.p.

O modelo desenvolvido por BHATIA⁴⁹ difere inteiramente -
dos outros modelos mencionados anteriormente, no cálculo da par-
te da matriz dinâmica correspondente à interação eletrôn-ion -
 $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$.

Ele assumiu que a carga iônica é espalhada sobre o me-
tal. Quando os átomos estão em equilíbrio as densidades de carga
iônica e eletrônica são iguais e constante em todo ponto do me-
tal resultando daí um valor constante ϕ_0 para o potencial eletros-
tático. A passagem de ondas térmicas através do metal produzem -
uma mudança em ambas essas densidades. A mudança na densidade da
carga iônica é calculada pelo deslocamento dos ions enquanto que
na densidade de carga eletrônica é calculada com base na Teoria
de Thomas-Fermi. A carga desenvolvida neste processo modifica o
potencial eletrostático de ϕ_0 para ϕ_1 e a mudança $(\phi_1 - \phi_0)$ é
calculada de acordo com a correspondente equação de POISSON.

A força de volume em um ion de carga + e e a uma dis-
tância $\vec{r}$ da origem é dada por :

$$\vec{F} = -e \text{ grad } \phi_1(\vec{r}) \quad (\text{II.26})$$

Para calcular $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$ a carga iônica é considerada con-
centrada no centro somente e a força é calculada no centro do
ion.

Se processos de umklapp são introduzidos, se a força -
for calculada em todos os pontos na carga espalhada e se for to-
mado o valor médio extendido a uma esfera de Wigner-Seitz as ex-
pressões de Bhatia para $D_{\alpha\beta}^e(\vec{k})$ ⁵⁰ tornam-se essencialmente as mes-
mas que aquelas dadas por LAX e KREBS.⁵¹

Um grande defeito dos modelos de Launay, Sharma e Joshi,⁴⁹ e, Bhatia⁵⁰ é que eles violam as propriedades de simetria da rede. A equação secular nestas teorias não são invariantes com relação a uma translação igual a um vetor do espaço recíproco, por causa da não periodicidade das contribuições do gás de eletrons aos elementos da matriz dinâmica.

⁵²
LAX forneceu uma discussão geral para os eletrons livres dos metais considerando a interação interiônica blindada com a forma transformada de Fourier desta interação dada pela expressão :

$$U(\vec{R}) = \frac{4\pi ze^2}{(2\pi)^3} \int d^3p \frac{e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}}}{p^2 + k_c^2(\vec{p})} \quad (II.27)$$

onde :

$\vec{p}$: vetor geral do espaço recíproco

$k_c(\vec{p})$: é o vetor de onda dependente do parâmetro de "screening".

Esta interação conduz a seguinte matriz dinâmica :

$$D(\vec{K}) = A \sum_{\vec{H}} \left\{ \frac{(\vec{K} + \vec{H}) \cdot (\vec{K} + \vec{H})}{(\vec{K} + \vec{H})^2 + k_c^2(\vec{K} + \vec{H})} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}}{\vec{H}^2 + k_c^2(\vec{H})} \right\} \quad (II.28)$$

onde :

A : é uma constante a qual depende da carga efetiva Ze, dos ions.

$\vec{H}$: vetor da rede recíproca.

Quando a interação é do tipo de Yukawa, então $k_c(\vec{p})$ é independente do vetor de onda.

^{51, 53} uma
KREBS deu forma semelhante a de Lax para estudar a dinâmica de rede dos metais alcalinos. Ele fez uma modificação na matriz dinâmica, apresentada por Lax (II.28), com a ajuda de um fator arbitrário $G^2(x)$, onde $G(x)$ é o mesmo que apareceu no modelo

no modelo de Bhatia (II.24) e usou um parâmetro de "screening" $k_c(\vec{p})$ igual a metade do valor dado por Langer e Vosko para o caso do elétron livre.

A matriz dinâmica correspondente a contribuição eletrônica, apresentada por Krebs ^{51, 53} é da forma :

$$D^e(\vec{K}) = A \sum_H \left\{ \frac{(\vec{K} + \vec{H})(\vec{K} + \vec{H})}{(\vec{K} + \vec{H})^2 + k_c^2} G^2(r_s |\vec{K} + \vec{H}|) - \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}}{H^2 + k_c^2} G^2(r_s H) \right\} \quad (II.29)$$

com r_s distância inter-eletrônica .

Mahesh e Dayal ⁵⁵ usaram o modelo de Krebs ^{51, 53}, com uma constante multiplicativa ajustável no parâmetro de "screening" para estudar os calores específicos do sódio, potássio e rubídio. Usaram também o modelo de Krebs ^{51, 53} para estudar as curvas de dispersão e calores específicos do α -Ferro, Molibdênio e Tungstênio.

CAPÍTULO III

INFORMAÇÕES EXPERIMENTAIS SOBRE DINÂMICA DE REDE

Inicialmente os estudos teóricos em dinâmica de rede estiveram voltados para a determinação da variação do calor específico e temperatura característica de Debye com a temperatura. Os resultados teóricos foram comparados com os experimentais e a qualidade de um modelo teórico foi estimada pelo seu sucesso em reproduzir as curvas experimentais. O calor específico bem como outras propriedades são quantidades médias extendidas a um intervalo inteiro de frequências de modo que o significado das frequências individuais se perde completamente. Assim o sucesso de um modelo teórico em interpretar estas propriedades, com alto grau de precisão, não pode ser considerado como um índice de confiabilidade do referido modelo com relação ao espectro de vibração, pois, dois diferentes modelos podem produzir, aproximadamente, os mesmos resultados para o calor específico, e temperatura característica de Debye, muito embora possam diferir amplamente, em detalhes, com relação ao espectro de vibração.

Existem algumas propriedades físicas como espalhamento de neutrons térmicos e espalhamento de raios X difusos que estão diretamente ligados à relação de dispersão frequência-vetor de onda ($\omega = \omega(\vec{k})$). Daí, os métodos experimentais, desenvolvidos pela dinâmica de rede, para medir e estudar estas propriedades, podem servir para testar a precisão dos modelos teóricos. Com estes métodos podemos determinar as curvas de distribuição de frequências de sólidos, as quais podem ser comparadas com aquelas obtidas teoricamente.

O conhecimento das frequências de fonons medidas experi

mentalmente em sólidos tem sido uma arma muito poderosa nas mãos dos teóricos, por isso, achamos por bem, fazer algumas considerações sobre os princípios, segundos os quais, estes estudos experimentais são realizados e aqui apresentamos uma breve exposição sobre o espalhamento de raios X difusos e neutrons térmicos.

III.1 - Espalhamento de raios X - difusos

Desde há muito, já era do conhecimento de muitos físicos como LAVAL⁵⁶, LONSDALE⁵⁷, BORN⁵⁸, que a intensidade de raios X difusamente espalhados forneciam informações sobre vibrações da rede.

Em um experimento de espalhamento de raios X, existirá - sempre, espalhamento difuso térmico fraco, em um cristal, em temperatura finita, em adição ao espalhamento dominante de Braag. É a geometria da rede cristalina que decidirá os pontos da rede - com os quais o espalhamento difuso térmico estará associado, contudo a forma precisa e a intensidade do padrão de espalhamento - difuso é controlada pelas forças interatômicas.

Se um modo da rede de vetor de onda $\vec{K}$ está participando no processo de espalhamento, teremos a primeira ordem de espalhamento difuso térmico, e a primeira ordem de intensidade espalhada, de acordo com os trabalhos de MARADUDIN⁵⁹, COCHRAN^{60,61}, JAMES⁶², SLATER⁶³, WOOSTER⁶⁴, é dada por :

$$I_1(\vec{K}) = \frac{N \pi |f_0|^2 e^{-2W}}{2M} \sum_{j=1}^3 (\vec{S} \cdot \vec{e}_{Kj})^2 \left[\coth(\beta \hbar \omega_j(\vec{K})) / \omega_j(\vec{K}) \right]$$

(III.1)

Esta equação é básica para medidas de $\omega_j(\vec{K})$.

$I_1(\vec{K})$: primeira ordem da intensidade espalhada

N : número total de celas unitárias no cristal

f_0 : fator de espalhamento atômico para o átomo em repouso

M : massa do átomo

$2w$: Debye Waller factor

$\vec{S}$: vetor de espalhamento ; $\vec{S} = \vec{S}_0 - \vec{s}$

$\vec{S}_0$ = vetor de propagação para os raios -X incidentes

$\vec{s}$ = vetor de propagação para os raios -X espalhados

$\vec{e}_{Kj}$: versor de polarização, satisfaz as condições

$$\vec{e}_{Ki} \cdot \vec{e}_{Kj} = \delta_{ij} \quad \text{e} \quad \sum_j \vec{e}_{Kj\alpha} \cdot \vec{e}_{Kj\beta} = \delta_{\alpha\beta}$$

$\beta = 1/K_B T$; onde K_B é a constante de Boltzmann

$\omega_j(\vec{K})$: é a frequência da onda correspondente ao K -ésimo vetor de onda e j -ésima polarização.

Quando o vetor de onda $\vec{K}$ é paralelo às direções de simetria do cristal - como $[100]$, $[110]$, $[111]$ para cristais cúbicos e $[0001]$ $[01\bar{1}0]$ para cristais h.c.p. - para as quais as ondas da rede são ou puramente longitudinais ou puramente transversais, a expressão (III.1) para $I_1(\vec{K})$ se simplifica consideravelmente.

Fazendo-se uma escolha conveniente de $\vec{S}$ pode-se seleccionar um particular ramo e obter a relação de dispersão $\omega = \omega(\vec{K})$ a partir de medidas experimentais da intensidade. Para um $\vec{S}$ qual quer, e portanto para um $\vec{K}$ qualquer, em geral, as contribuições dos três ramos não podem ser separadas.

Tomando-se $\vec{S}$ (e portanto $\vec{K}$) ao longo das direções $[100]$, $[110]$ ou $[111]$ para cristais cúbicos a expressão (III.1) fica :

$$I_1(\vec{K}) = \frac{N \hbar |f_0|^2 e^{-2w} \vec{S}^2}{2M} \left[\coth(\beta \hbar \omega_L(\vec{K}) / \omega_L(\vec{K})) \right] \quad (\text{III.2})$$

As curvas de dispersão para as ondas longitudinais $\omega_L = \omega_L(\vec{K})$ são obtidas a partir de medidas da intensidade $I_1(\vec{K})$, através de (III.2).

As curvas de dispersão, para os modos transversais de vi

bração são obtidas a partir de medidas de intensidade ao longo de uma linha, no espaço recíproco, perpendicular a um dos eixos de simetria. Neste caso supomos que o vetor $\vec{S}$ faz um ângulo ϕ com a direção longitudinal original, daí a intensidade das ondas transversais fica dada pela expressão :

$$I_1(\vec{K}) = \frac{N n |f_0|^2 e^{-2w} \vec{S}^2}{2M} \left[\frac{\sin^2 \phi \coth(\beta \hbar \omega_L(\vec{K}))}{\omega_L^2(\vec{K})} + \frac{\cos^2 \phi \coth(\beta \hbar \omega_T(\vec{K}))}{\omega_T^2(\vec{K})} \right] \quad (III.3)$$

Assim, conhecendo-se as curvas de dispersão para ondas longitudinais pode-se obter as curvas de dispersão para as transversais , mediante o uso de (III.3).

O método de difração de raios - X tem sido usado para estudar vários metais, como : alumínio (Olmer, Walker), ferro (Curien), cobre (Jacobsen) e zinco (Joynson). Entretanto há duas séries restrições para este método. Primeiramente a intensidade contém contribuições de segunda e terceira ordem de espalhamento e contribuições do efeito Compton. Em segundo lugar as medidas de intensidade de raios X fora das direções de simetria não são facilmente interpretáveis em termos de curvas de dispersão.

III.2 - Espalhamento de neutrons térmicos

O espalhamento de neutrons tem se tornado uma arma muito-poderosa para a determinação experimental de vibrações da rede em sólidos. O comprimento de onda de Broglie de neutrons térmicos é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas em sólidos. Daí, neutrons, como os raios X, podem também ser difratados por sólidos, e os resultados deste fato podem ser usados para estudar se vibrações da rede em sólidos. O espalhamento de neutrons pode

ser elástico ou inelástico. No processo de espalhamento elástico a energia dos feixes de neutrons incidentes e espalhados não muda, de modo que não há troca de energia entre a rede e os neutrons, enquanto que no espalhamento inelástico, essa energia se altera, e, neutrons e a rede trocam energia entre si. O espalhamento de neutrons pode ser também classificado em dois grupos : coerente e incoerente.

O espalhamento coerente ocorre quando os sólidos têm núcleos com spin zero e sem outros isótopos, enquanto que o espalhamento incoerente resulta de uma distribuição ao acaso de núcleos com spin não nulo e os quais são encontrados em mais de uma forma isotópica.

A estrutura periódica da rede favorece o espalhamento coerente e por isso dá mais úteis informações a respeito das propriedades vibracionais de sólidos.

Todos esses processos de espalhamento ou envolvem a criação (ou aniquilação) de um só quantum (fonon) de um só modo normal (processo de um fonon) ou a criação (ou aniquilação) de muitos fonons de diversos modos (processo de muitos fonons). O processo de um fonon é mais simples e mais fácil de se interpretar do que o processo de muitos fonons. Por isso, na prática, é muito comum fazer-se arranjos experimentais de modo que o processo de um fonon seja predominante.

A técnica de espalhamento de neutrons apresenta mais vantagens do que a difração de raios X por causa das seguintes razões :

- a. No processo de espalhamento de neutrons não há necessidade de se fazer correções teóricas ou experimentais para as curvas experimentais de dispersão o que exige o espalhamento de raios X .

- b. As medidas de espalhamento de neutrons, em principio, podem ser usadas para fornecer as relações de dispersão em todas as direções, embora, seja comum restringir-se somente às direções de simetria, enquanto que as medidas de espalhamento de raios X são confinadas somente às direções de simetria do cristal.
- c. A energia dos neutrons térmicos é da mesma ordem de grandeza da energia posta em jogo nas vibrações da rede, de modo que a quantidade relativa de energia trocada com a rede, durante o processo de espalhamento é da ordem da unidade enquanto que seria desprezível no caso de raios X.

Assim um estudo da distribuição da energia de neutrons - espalhados provê um meio mais direto e sensível de se estudar dinâmica de rede.

As medidas de espalhamento de neutrons dão as seguintes informações sobre vibrações da rede :

1. As curvas de dispersão ($\omega = \omega(\vec{K})$) podem ser obtidas medindo-se a distribuição angular do feixe de neutrons - que sofreram o processo de espalhamento inelástico - coerente de um fonon.
2. A função distribuição de frequência ($g = g(\nu)$) para redes de Bravais, cúbicas e h.c.p., pode ser obtida medindo-se a secção de choque diferencial de espalhamento inelástico incoerente no processo de um fonon.
3. A interação fonon-fonon em um cristal pode ser medida estudando-se o processo de espalhamento inelástico de um fonon.

III.2.1- Determinação das curvas de dispersão

A secção de choque diferencial para neutrons que sofrem um processo de espalhamento inelástico coerente de um fonon, para uma rede de Bravais, segundo LOMER e LOW, ⁷⁰ é dada por :

$$\frac{d^2 \sigma_1^{\text{Coer.}}}{d\Omega dE} = \langle b \rangle^2 \sum_{\vec{k}, j} \frac{Q}{Q_0} \delta(\hbar f_0 - \hbar f \pm \hbar \omega) \times$$

$$\times \frac{N(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{H}} \delta(\vec{S} \pm \vec{k} - \vec{H}) |\vec{S} \cdot \vec{e}_{kj}|^2 \frac{\hbar(n + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2})}{2M\omega} e^{-2w}$$

(III.4)

onde :

- $\langle b \rangle$: valor médio do comprimento de espalhamento para neutrons
- $\vec{Q}_0$: vetor de onda inicial, para o neutron incidente
- $\hbar f_0$: energia inicial, do neutron incidente
- $\vec{Q}$: vetor de onda final, para o neutron espalhado
- $\hbar f$: energia final, do neutron espalhado
- $\hbar \omega$: energia do fonon (processo de um fonon)
- $\vec{S}$: vetor de espalhamento; $S = Q_0 - Q$
- $\vec{H}$: vetor da rede recíproca
- $\vec{e}_{kj}$: versor de polarização
- n : número de fonons no estado $(\vec{k}, j)$
- $\vec{k}$: vetor de onda do fonon
- $2w$: Debye Waller factor
- M : massa da partícula espalhada
- $\pm$: duplo sinal refere-se ao processo de criação e aniquilação respectivamente.

As funções δ que aparecem em (III.4) traduzem leis de conservação para a energia e momentum do cristal e fornecem um meio - de determinar as relações de dispersão ($\omega = \omega(\vec{k})$) para a rede cristalina.

$$(a) \quad \hbar(f_0 - f) = \frac{\hbar^2}{2m_n} (Q_0^2 - Q^2) = \pm \hbar\omega : \text{conservação da energia}$$

$m_n = \text{massa do neutron.}$

$$(b) \quad \vec{Q}_0 - \vec{Q} + \vec{K} = \vec{H} : \text{lei de conservação do momentum ou condição de interferência.}$$

(III.5)

Os diversos métodos experimentais que exploram essas duas condições para determinar as curvas de dispersão são apresentados com detalhes pelos trabalhos de IVENGAR. O princípio básico é fazer-se um feixe de neutrons lentos monoenergético encontrar-se com o cristal e procurar um pico bem definido na distribuição dos neutrons espalhados. A partir da energia do neutron, correspondente ao centro do pico, a energia $\hbar\omega$ do fonon pode ser determinada por meio de (III.5(a)). Conhecendo-se a orientação do espécimen e o ângulo de espalhamento podemos determinar o vetor de onda do fonon, $\vec{K}$, por meio de (III.5(b)). A secção de choque para o processo de um fonon é proporcional ao quadrado da componente do vetor de polarização na direção do vetor de espalhamento, $\vec{S}$, (III.4), daí observações repetidas do mesmo modo normal, sob diferentes condições experimentais, permitem medir a direção de polarização do modo normal.

Para se obter resultados, com alto grau de precisão, há de serem preenchidas certas condições no processo de espalhamento. Primeiramente o espécimen do cristal a ser usado deve apresentar um elevado grau de pureza e perfeição cristalina. A secção de choque de absorção do cristal deve ser pequena. O espécimen deve ter secções de choque muito pequenas ou desprezíveis para espalhamento incoerente.

Este método tem sido usado para se estudar as curvas de dispersão de diversos metais cúbicos e h.c.p., como : Alumínio -

⁷²
 (BROCKHOUSE e STEWART, CARTER et al, ⁷³ YARHELL e WARREN, ⁷⁴ STEDMAN e
⁷⁵ NILSSON); Cobre (CRIBIER et al, ⁷⁶ SINHA, e, ⁷⁷ SVENSSON et al); Sódio
⁷⁹ (WOODS et al); Magnésio (IVENGAR et al); Berílio (SCHMUNK et al);
⁸² Ferro (LOW); Chumbo (BROCKHOUSE et al); Nióbio (NAKAGAWA e WOODS);
⁸⁵ Tungstênio (CHEN e BROCKHOUSE); Tântalo (WOODS); Níquel (BIRGE -
⁸⁷ NEAU et al); Molibdênio (CHEN e BROCKHOUSE); Zinco (BORGONOVI et
⁸⁹ al); Potássio (COWLEY et al); Paládio (ROME et al) .
⁹⁰ ⁹¹

III.2.2-Determinação da função distribuição de freqüência de metais

A secção de choque diferencial para o espalhamento incoerente, processo de um fonon, para cristais cúbicos, segundo
⁹²
 EISENHAUER et al, é dada por :

$$\frac{d^2 \sigma_1^{\text{Incoer.}}}{d\Omega dE} = \frac{S}{4\pi} \cdot \frac{2\pi Q^2}{mHQ_0^2} \cdot e^{-2w} \frac{(\vec{Q} - \vec{Q}_0)^2}{|\vec{Q}^2 - \vec{Q}_0^2|} \cdot \left[\frac{1}{e^{\hbar\omega/KT} - 1} + \frac{1}{2}(1 \pm 1) \right] \cdot g(\omega)$$

(III.6)

- onde :
- S : Secção de choque para espalhamento incoerente (para núcleos ligados) por núcleo.
 - M : relação entre a massa do núcleo e do neutron.
 - 2w : Debye-Waller factor .
 - g(ω) : função distribuição de freqüências.
 - m : massa do neutron.
 - $\vec{Q}_0$: Vetor de onda para o neutron incidente.
 - $\vec{Q}$: vetor de onda para o neutron espalhado.
 - ± : duplo sinal corresponde ao ganho ou perda de energia respectivamente.

Então, as medidas de distribuição de energia podem dar diretamente a curva de distribuição $g(\omega)$. A lei de conservação da energia:

$$\hbar^2 |Q^2 - Q_0^2| / 2m = \hbar \omega_j(\vec{k}) \quad (\text{III.7})$$

deve ser satisfeita, onde $\omega_j(\vec{k})$ é a frequência angular absorvida ou emitida pelo fonon com vetor de onda $\vec{k}$ e índice de polarização j .

A secção de choque diferencial dos neutrons que obedece ao processo de espalhamento acima e que satisfazem (III.7) é medida através de um dado ângulo como função da transferência de energia. Assim a energia transferida é proporcional à frequência de vibração da rede e o espectro de energia espalhada determina o espectro de frequência do cristal.

Para se obter resultados com elevado grau de precisão há necessidade que o espécimen tenha com predominância uma secção de choque de espalhamento incoerente e que a energia dos neutrons seja tal que permita, somente, a ocorrência de processo de um fonon, não sendo nem muito alta e nem muito baixa quando comparada com a energia térmica de um átomo (ion) da amostra.

Este método tem sido usado para a determinação da função distribuição de frequência de metais como: Vanádio (STEWART-⁹³ e BROCKHOUSE, EISENHAEUER et al,⁹² TUBERFIELD et al,⁹⁴ HAAS et al,⁹⁵ ZENLYANOV et al,⁹⁶ GLASER et al,⁹⁷ MOZER et al,⁹⁸ Níquel (BRUGGER, MOZER et al,⁹⁹ TCHERNOPIEKOV et al,¹⁰⁰ MOZER et al,¹⁰¹).

III.2.3- Determinação da interação fonon-fonon em metais

Na expansão da energia potencial, a inclusão dos termos de expoente maior que dois - "termos anarmônicos" - como perturbações do processo harmônico resultará o conceito de interação -

fonon-fonon e permite transições nas quais um fonon decai em dois ou mais fonons. Informações detalhadas da intensidade e caráter das interações fonon-fonon são fornecidas por experimentos de espalhamento inelástico. Estas interações atuam de modo a deslocar e alargar os picos no espectro de espalhamento de neutrons os quais são preditos na aproximação harmônica. Não apresentamos detalhes sobre esta matéria em nosso trabalho de tese porque aqui nós nos limitamos tão somente a aproximação harmônica.

Quando os estudos experimentais, mencionados anteriormente, são interpretados em termos de certos modelos teóricos encontramos que modelos relativamente complicados são necessários para descrever com alto grau de precisão os resultados experimentais .

Não há um modelo único que consiga explicar satisfatoriamente todos os fatos observados para todos os metais. No presente trabalho apresentamos um modelo fenomenológico ,relativamente simples - o modelo de Launay extendido - capaz de descrever muito bem, muitas propriedades vibracionais importantes para diversos metais tanto cúbicos com h.c.p.

CAPÍTULO IV

INTERAÇÃO ION-ION . MODELO DE BORN-VON-KÄRMÄN

Os metais são considerados, no âmbito deste trabalho, como consistindo de íons e elétrons de condução. Para se compreender a sua dinâmica de rede deve-se levar em conta todas as interações presentes nos metais. Enquanto a interação íon-íon é razoavelmente simples e pode ser representada por um potencial de dois corpos, a interação elétron-íon é razoavelmente complicada e eventualmente é um problema de muitos corpos, o que traz uma considerável dificuldade no desenvolvimento das teorias fundamentais dos metais e daí a grande conveniência dos modelos fenomenológicos. Todos os modelos fenomenológicos consideram as interações íon-íon traduzidas por forças centrais e diferem no modo como são tratadas as interações íon-elétron.

IV.1 - Equação Secular

Para levar em conta as interações íon-íon, o modelo empregado é o modelo de Born-Von-Kärmän⁸, e aqui fazemos algumas considerações sobre esse modelo, para obtenção das equações de movimento e equação secular.

Estamos interessados em obter as equações de movimento da partícula de índice "0", de massa M colocada na origem do sistema de coordenadas cartesianas triortonormal de versores $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ devido às interações desta partícula com N partículas vizinhas, cada uma também de massa M e situada no ponto $P_i(x_i, y_i, z_i)$, $i = 1, 2, \dots, N$.

Sejam F_{xi}, F_{yi}, F_{zi} as componentes da força de restaura-

ção agindo na partícula em consideração - de índice "0" - resultante de um deslocamento relativo a sua interação com a partícula de índice "i" .

Se u_{x0} , u_{y0} , u_{z0} representam as componentes do vetor deslocamento da partícula de índice "0", da sua posição de equilíbrio, as equações do movimento são dadas por :

$$M \ddot{\vec{u}}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \quad \left\{ \begin{array}{l} M \ddot{u}_{x0} = \sum_{i=1}^N F_{xi} \\ M \ddot{u}_{y0} = \sum_{i=1}^N F_{yi} \\ M \ddot{u}_{z0} = \sum_{i=1}^N F_{zi} \end{array} \right. \quad (IV-1)$$

As interações ion-ion, nos metais, são consideradas traduzidas por forças $\vec{F}$ representadas por funções harmônicas e podem ser classificadas em três categorias :

A. FORÇAS CENTRAIS

A ação destas forças se faz ao longo da linha que une as duas partículas em consideração, no caso os dois ions que se interagem, e não dependem do desvio angular dessa linha em relação a sua posição de equilíbrio.

Agora determinamos a força de restauração $\vec{F}$ agindo na partícula de índice "0" quando existe um deslocamento relativo entre ela e a partícula vizinha de índice "i" .

Sejam :

$\vec{e}_i$: versor da direção da posição de equilíbrio da linha que liga as duas partículas P_0 e P_i ,

α : constante de força relativo à interação entre as duas partículas (Lei de Hooke),

$\vec{S}_0$: vetor deslocamento da partícula P_0 de sua posição de equilíbrio,

$\vec{S}_i$: vetor deslocamento da partícula P_i de sua posição de equilíbrio,

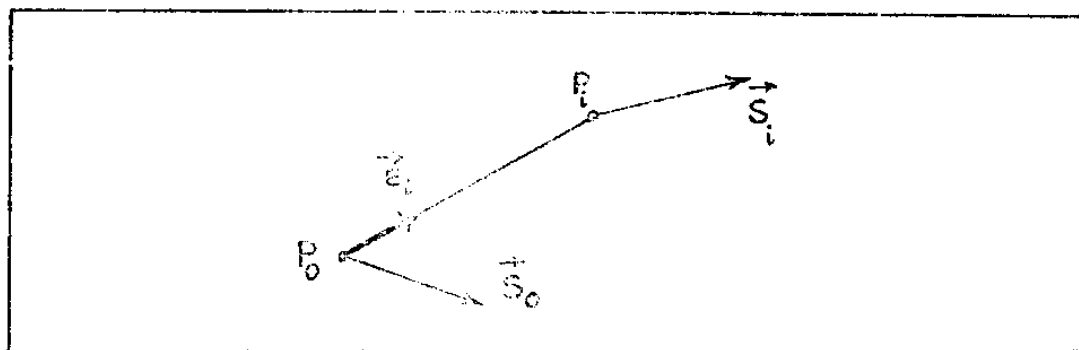


FIG. IV.1 : Vetores deslocamentos $\vec{S}_0$ do átomo de índice "0" e $\vec{S}_n$ do átomo de índice "n".

daí, segue que, a componente do deslocamento relativo entre as duas partículas P_i e P_0 , na direção $\vec{e}_i$ será dado por :

$$\delta_i = [\vec{e}_i \cdot (\vec{S}_0 - \vec{S}_i)] \vec{e}_i \quad (IV-2)$$

então, a componente $\vec{F}_i$ da força de restauração agindo em P_0 devido a P_i , na direção $\vec{e}_i$ será :

$$\vec{F}_i = - \alpha [\vec{e}_i \cdot (\vec{S}_0 - \vec{S}_i)] \vec{e}_i \quad (IV-3)$$

Sejam λ_i , μ_i e ν_i os cossenos diretores do versor $\vec{e}_i$

$$\vec{e}_i = \lambda_i \vec{e}_1 + \mu_i \vec{e}_2 + \nu_i \vec{e}_3$$

$$\vec{S}_0 = u_{x0} \vec{e}_1 + u_{y0} \vec{e}_2 + u_{z0} \vec{e}_3$$

$$\vec{S}_i = u_{xi} \vec{e}_1 + u_{yi} \vec{e}_2 + u_{zi} \vec{e}_3$$

$$\vec{F}_i = F_{xi} \vec{e}_1 + F_{yi} \vec{e}_2 + F_{zi} \vec{e}_3$$

(IV-4)

$$\begin{aligned} F_{xi} &= - \alpha \lambda_i \left[\lambda_i (u_{x0} - u_{xi}) + \mu_i (u_{y0} - u_{yi}) + v_i (u_{z0} - u_{zi}) \right] \\ F_{yi} &= - \alpha \mu_i \left[\lambda_i (u_{x0} - u_{xi}) + \mu_i (u_{y0} - u_{yi}) + v_i (u_{z0} - u_{zi}) \right] \quad (IV-5) \\ F_{zi} &= - \alpha v_i \left[\lambda_i (u_{x0} - u_{xi}) + \mu_i (u_{y0} - u_{yi}) + v_i (u_{z0} - u_{zi}) \right] \end{aligned}$$

B. FORÇAS ANGULARES

Estas forças dependem do ângulo que a linha que liga as partículas em movimento, faz com a sua posição de equilíbrio.

Devemos encontrar as componentes dos vetores deslocamentos $\vec{S}_0$ e $\vec{S}_i$ que são perpendiculares à linha que liga as posições de equilíbrio das partículas P_0 e P_i .

Levando em conta a figura 1, temos :

$$\begin{aligned} (\vec{e}_i \times \vec{S}_0) \times \vec{e}_i &\left\{ \begin{array}{l} \text{componente de } \vec{S}_0 \text{ perpendicular à linha que liga} \\ \text{as posições de equilíbrio de } P_0 \text{ e } P_i. \end{array} \right. \\ (\vec{e}_i \times \vec{S}_i) \times \vec{e}_i &\left\{ \begin{array}{l} \text{componente de } \vec{S}_i \text{ perpendicular à linha que liga} \\ \text{as posições de equilíbrio de } P_0 \text{ e } P_i. \end{array} \right. \end{aligned}$$

daí :

$$\vec{F}_i = - \alpha' \left[\vec{e}_i \times \vec{\delta}_i \right] \times \vec{e}_i = - \alpha' \left[\vec{e}_i \times (\vec{S}_0 - \vec{S}_i) \right] \times \vec{e}_i$$

e as componentes da força são dadas por :

$$\begin{aligned} F_{xi} &= - \alpha' \left\{ u_{x0} - u_{xi} - \lambda_i \left[\lambda_i (u_{x0} - u_{xi}) + \mu_i (u_{y0} - u_{yi}) + v_i (u_{z0} - u_{zi}) \right] \right\} \\ F_{yi} &= - \alpha' \left\{ u_{y0} - u_{yi} - \mu_i \left[\lambda_i (u_{x0} - u_{xi}) + \mu_i (u_{y0} - u_{yi}) + v_i (u_{z0} - u_{zi}) \right] \right\} \\ F_{zi} &= - \alpha' \left\{ u_{z0} - u_{zi} - v_i \left[\lambda_i (u_{x0} - u_{xi}) + \mu_i (u_{y0} - u_{yi}) + v_i (u_{z0} - u_{zi}) \right] \right\} \end{aligned}$$

C. FORÇAS NÃO CENTRAIS

Nesse caso considera-se uma combinação dos dois tipos anteriores e as componentes de força são dadas :

$$\begin{aligned} F_{xi} &= -\alpha'(u_{x0}-u_{xi})-(\alpha-\alpha')\lambda_i[\lambda_i(u_{x0}-u_{xi})+\mu_i(u_{y0}-u_{yi})+\nu_i(u_{z0}-u_{zi})] \\ F_{yi} &= -\alpha'(u_{y0}-u_{yi})-(\alpha-\alpha')\mu_i[\lambda_i(u_{x0}-u_{xi})+\mu_i(u_{y0}-u_{yi})+\nu_i(u_{z0}-u_{zi})] \\ F_{zi} &= -\alpha'(u_{z0}-u_{zi})-(\alpha-\alpha')\nu_i[\lambda_i(u_{x0}-u_{xi})+\mu_i(u_{y0}-u_{yi})+\nu_i(u_{z0}-u_{zi})] \end{aligned}$$

(IV-7)

Para soluções das equações de movimento (IV-1) são tentadas ondas planas de amplitude $\vec{A}$, frequência ν e vetor de propagação $\vec{k}$

$$\begin{aligned} \vec{A} &= A_1\vec{e}_1 + A_2\vec{e}_2 + A_3\vec{e}_3 \\ \vec{k} &= k_1\vec{e}_1 + k_2\vec{e}_2 + k_3\vec{e}_3 \end{aligned}$$

(IV-8)

então :

$$\vec{S}_i = \vec{A} e^{2\pi i(\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r}_i)}$$

(IV-9)

onde :

$$\vec{r}_i = x_i\vec{i} + y_i\vec{j} + z_i\vec{k}$$

(IV-10)

$\vec{r}_i$ é o vetor de posição da partícula P_i , em relação ao referencial considerado,

daí, podemos escrever :

$$\begin{aligned} u_{x0} &= A_1 e^{2\pi i\nu t} \\ u_{y0} &= A_2 e^{2\pi i\nu t} \\ u_{z0} &= A_3 e^{2\pi i\nu t} \end{aligned}$$

(IV-11)

$$\begin{aligned}
 u_{xi} &= A_1 e^{2\pi i(vt - \vec{k} \cdot \vec{r}_i)} \\
 u_{yi} &= A_2 e^{2\pi i(vt - \vec{k} \cdot \vec{r}_i)} \\
 u_{zi} &= A_3 e^{2\pi i(vt - \vec{k} \cdot \vec{r}_i)}
 \end{aligned}
 \tag{IV-11}$$

Levando as expressões (IV-5) e (IV-11) nas equações do movimento (IV-1), essa substituição conduzirá a três equações lineares homogêneas simultâneas em A_1 , A_2 e A_3 :

$$\left. \begin{aligned}
 (D_{11} - M\omega^2)A_1 + D_{12}A_2 + D_{13}A_3 &= 0 \\
 D_{21}A_1 + (D_{22} - M\omega^2)A_2 + D_{23}A_3 &= 0 \\
 D_{31}A_1 + D_{32}A_2 + (D_{33} - M\omega^2)A_3 &= 0
 \end{aligned} \right\} \tag{IV-12}$$

Para que as componentes A_1 , A_2 , A_3 da amplitude $\vec{A}$ não sejam todas nulas, o determinante 3×3 formado com os coeficientes destas quantidades deve se anular :

$$|D_{ij} - M\omega^2 \delta_{ij}| = 0 \tag{IV-13}$$

que é a equação secular, de onde saem os autovalores v que são as frequências permitidas .

Para a estrutura hexagonal compacta (h.c.p) a qual se compõe de duas redes interpenetradas as soluções tentativas (IV-11) - representam ondas planas propagando-se somente através de uma singular rede interpenetrante, na qual o íon de índice "0" - partícula P_0 - está localizado. Os íons vizinhos pertencentes a outras - redes interpenetrantes, precisam de outras amplitudes $\vec{B}$, $\vec{C}$, para representar seus deslocamentos. Daí, as condições para exis-

tência das soluções serão a anulação de um determinante de ordem $3\sigma \times 3\sigma$, onde σ é o número de átomos da base da estrutura considerada ou o número de redes que se interpenetram.

IV.2 - Determinação dos Coeficientes D_{ij}

IV.2.1 - Redes Cúbicas FCC e BCC

Os vetores de translação do espaço direto ou fundamentais para as redes cúbicas f.c.c e b.c.c, expressos em um sistema de coordenadas cartesianas triortonormal de base $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ são dados por :

$$\left. \begin{aligned} \vec{a} &= \frac{1}{2} a (\vec{e}_2 + \vec{e}_3) \\ \vec{b} &= \frac{1}{2} a (\vec{e}_1 + \vec{e}_3) \\ \vec{c} &= \frac{1}{2} a (\vec{e}_1 + \vec{e}_2) \end{aligned} \right\} \text{ f.c.c} \quad (\text{IV-14})$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{a} &= \frac{1}{2} a (-\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3) \\ \vec{b} &= \frac{1}{2} a (+\vec{e}_1 - \vec{e}_2 + \vec{e}_3) \\ \vec{c} &= \frac{1}{2} a (+\vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}_3) \end{aligned} \right\} \text{ b.c.c} \quad (\text{IV-15})$$

A figura (IV-2) em seguida, mostra a posição desses vetores.

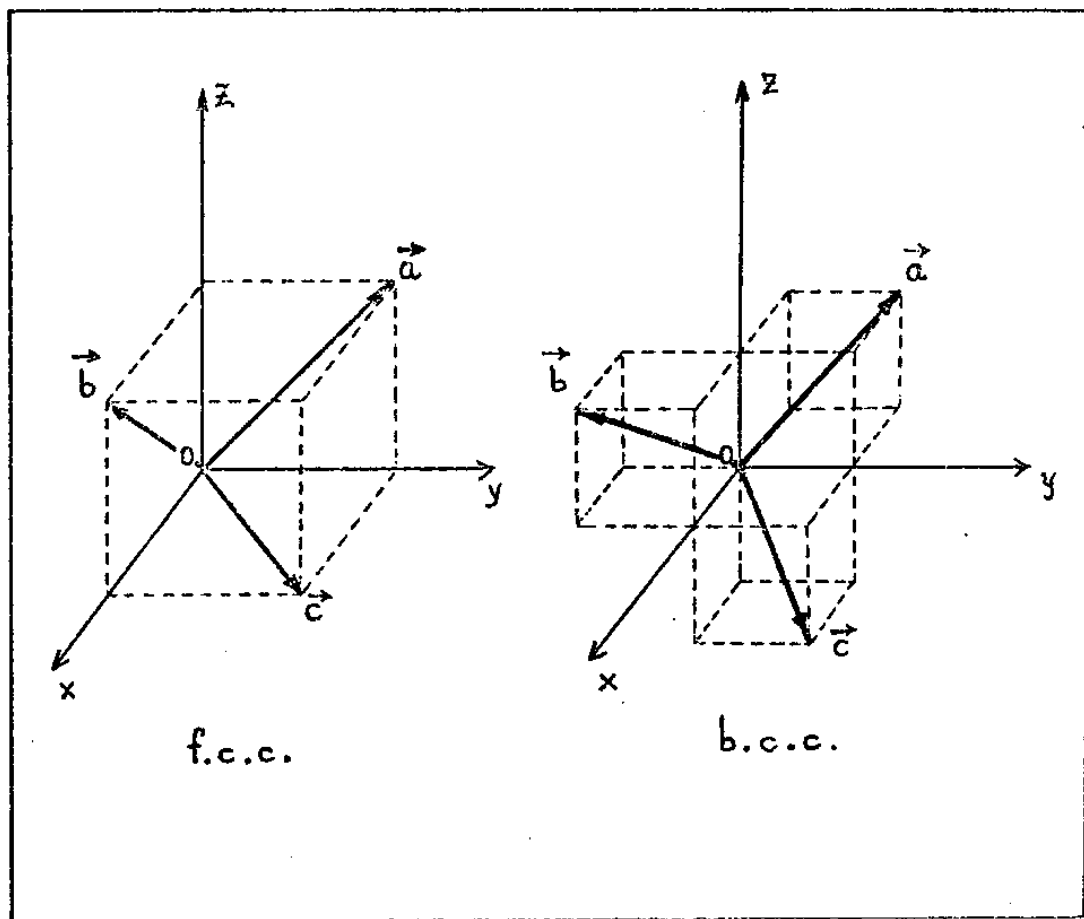


FIG. IV.2 : Vetores fundamentais do espaço direto $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, para redes cúbicas f.c.c. e b.c.c. expressos em um sistema de coordenadas cartesianas triortonormal.

Qualquer átomo arbitrário na cela f.c.c e b.c.c pode ser determinado pelo vetor de posição $\vec{r}(n)$ escrito na forma :

$$\vec{r}(n) = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

o qual na base $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ pode ser expresso :

$$\text{para f.c.c } \vec{r}(n) = \frac{a}{2} \left[(n_2 + n_3) \vec{e}_1 + (n_1 + n_3) \vec{e}_2 + (n_1 + n_2) \vec{e}_3 \right]$$

$$\text{para b.c.c } \vec{r}(n) = \frac{a}{2} \left[(-n_1 + n_2 + n_3) \vec{e}_1 + (n_1 - n_2 + n_3) \vec{e}_2 + (n_1 + n_2 - n_3) \vec{e}_3 \right]$$

onde n_1, n_2, n_3 são inteiros e a é parâmetro da rede.

As distâncias dos primeiros, segundos, terceiros e quar
tos ions vizinhos mais próximos do ion de índice "0" são respec-
tivamente iguais a :

$$\frac{a}{\sqrt{2}} ; a ; a \sqrt{\frac{3}{2}} ; a \sqrt{2} \quad \text{para rede f.c.c} \quad e$$

$$\frac{a}{2} \sqrt{3} ; a ; a \sqrt{2} ; \frac{a}{2} \sqrt{11} \quad \text{para rede b.c.c.}$$

As figuras (IV-3) e (IV-4) mostram as posições do ion
"0" e a dos seus ions vizinhos mais próximos para as respectivas
redes f.c.c e b.c.c e as tabelas (IV-1) e (IV-2) dão suas coorde-
nadas cartesianas x_i, y_i, z_i , os respectivos cossenos diretores
 λ_i, μ_i, ν_i , e as constantes de força $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ de suas intera-
ções com o ion "0" para as redes f.c.c e b.c.c respectivamente.

Os valores contidos nestas tabelas, quando substituídos
nas expressões (IV-11) e (IV-5) e estas por sua vez, levadas nas
equações do movimento (IV-1) conduzem à equação secular (IV-13)-
e obviamente a determinação dos coeficientes D_{ij} , os quais consi-
derados interações do ion "0" com os ions até os quartos vizinhos
mais próximos são para as redes f.c.c e b.c.c respectivamente, -
da forma :

rede f.c.c :

$$\begin{aligned} D_{ii} &= 2\alpha \left[2 - C_i(C_j + C_k) \right] + 4\beta S_i^2 + \\ &+ 8\gamma \left[1 - \frac{2}{3}C_j C_k (2C_i^2 - 1) - \frac{1}{6}C_i C_j (2C_k^2 - 1) - \frac{1}{6}C_i C_k (2C_j^2 - 1) \right] + \\ &+ 4\epsilon \left[1 - (1 - 2S_i^2)(1 - S_j^2 - S_k^2) \right] \\ D_{ij} &= 2\alpha S_{ij} + \frac{4}{3}\gamma S_i S_j \left[(2C_k^2 - 1) + 4C_k(C_i + C_j) \right] + 8\epsilon C_i C_j S_i S_j \end{aligned}$$

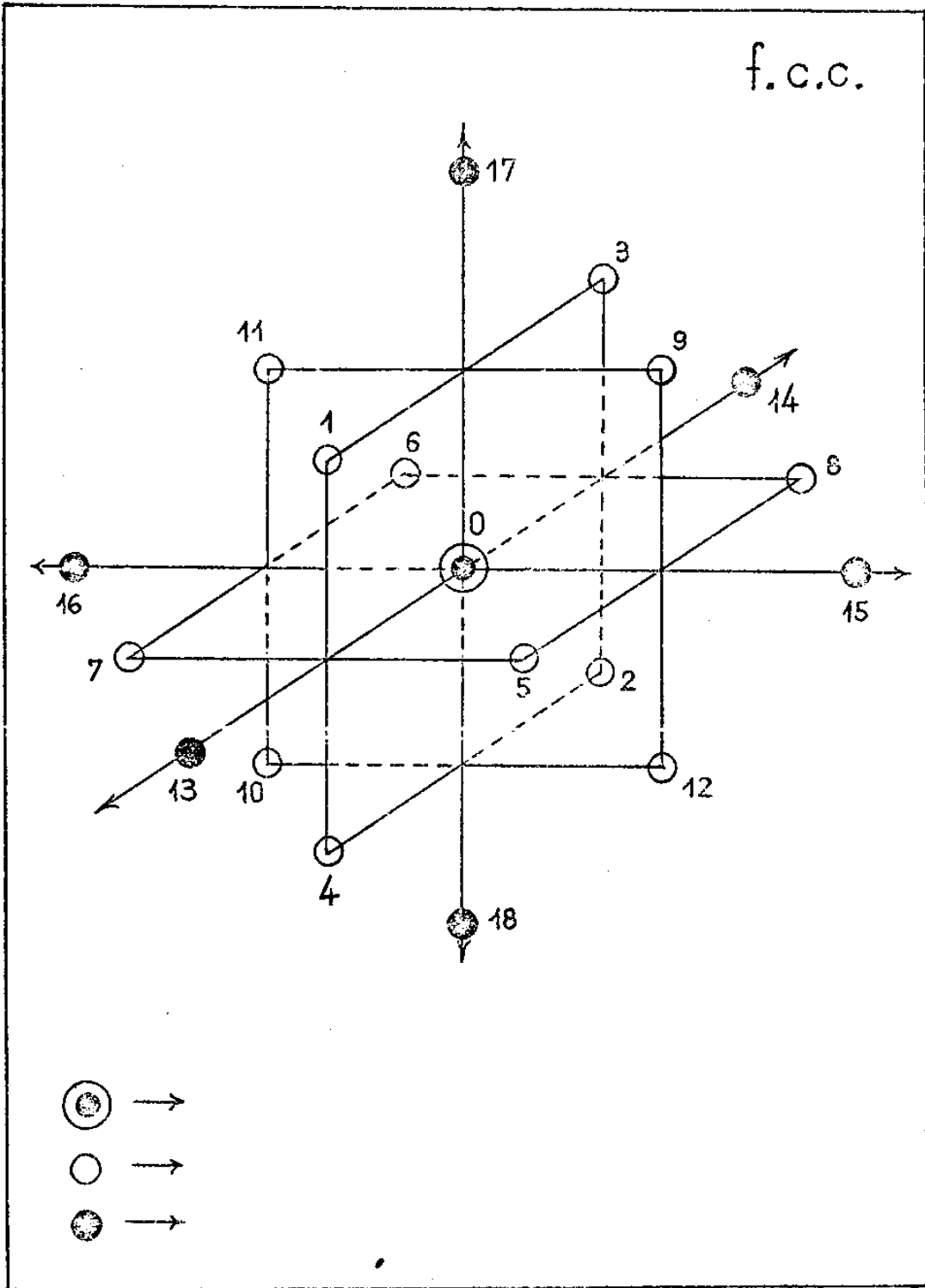


FIG. IV.3 : Primeiros e segundos átomos vizinhos mais próximos do átomo de índice "0" para rede cúbica f.c.c.

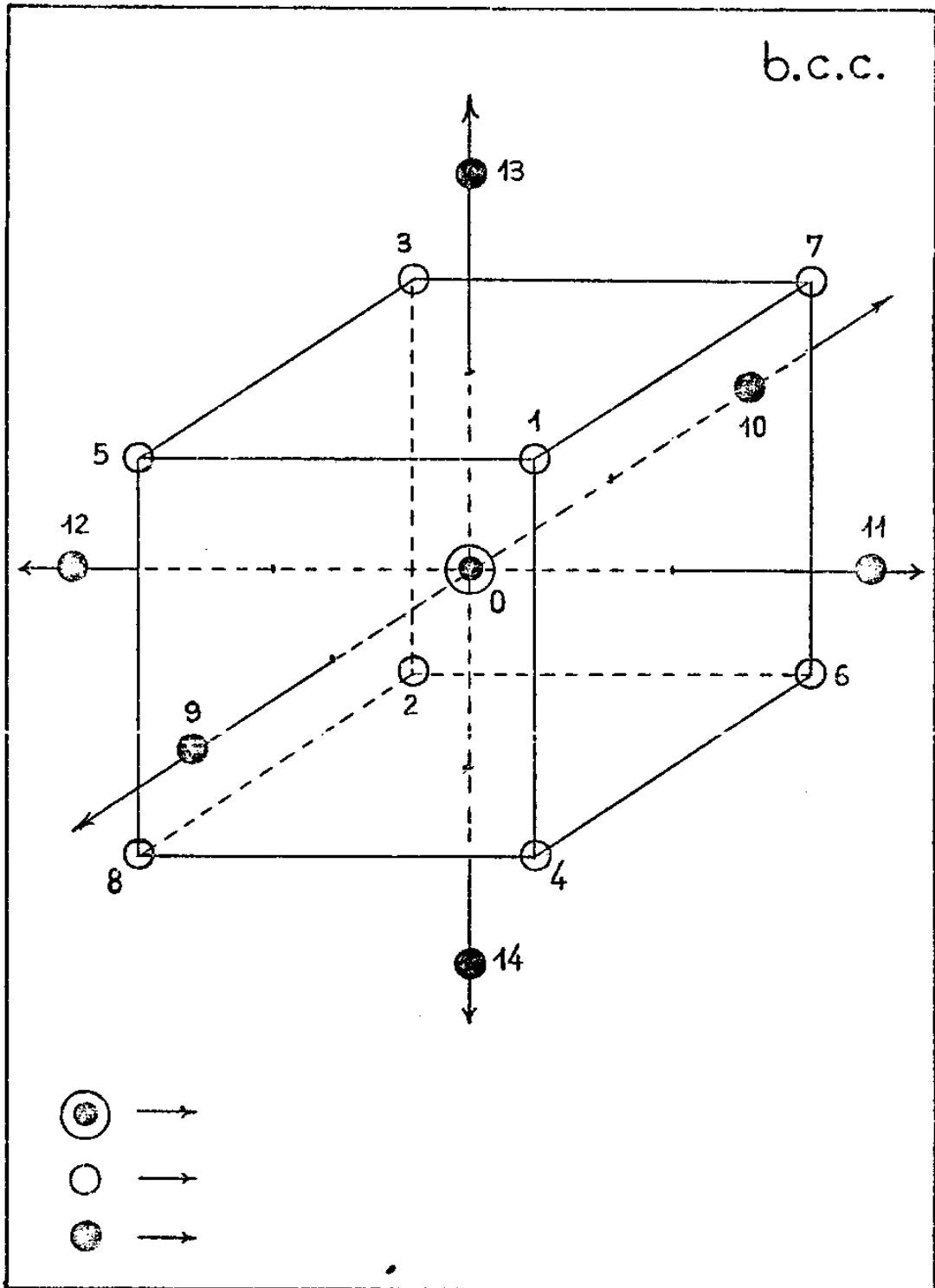


FIG. IV.4 : Primeiros e segundos átomos vizinhos mais próximos do átomo de índice "0" para rede cúbica b.c.c.

TABELA (IV-1) : VIZINHOS MAIS PRÓXIMOS DO ION DE ÍNDICE "0" PARA A REDE F.C.C. SUAS COORDENADAS CARTESIANAS, COS-SENOS DIRETORES E CONSTANTES DE FORÇA.

	Constan- te de Força	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	ν_n
1	α	$a/2$	0	$a/2$	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
2	α	$-a/2$	0	$-a/2$	$-1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
3	α	$-a/2$	0	$a/2$	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
4	α	$a/2$	0	$-a/2$	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
5	α	$a/2$	$a/2$	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
6	α	$-a/2$	$-a/2$	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
7	α	$a/2$	$-a/2$	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
8	α	$-a/2$	$a/2$	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
9	α	0	$a/2$	$a/2$	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
10	α	0	$-a/2$	$-a/2$	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
11	α	0	$-a/2$	$a/2$	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
12	α	0	$a/2$	$-a/2$	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
13	β	a	0	0	1	0	0
14	β	-a	0	0	-1	0	0
15	β	0	a	0	0	1	0
16	β	0	-a	0	0	-1	0
17	β	0	0	a	0	0	1
18	β	0	0	-a	0	0	-1
19	γ	a	$a/2$	$a/2$	$2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
20	γ	a	$-a/2$	$-a/2$	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
21	γ	0	$-a/2$	$a/2$	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
22	γ	0	$a/2$	$-a/2$	$2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
23	γ	-a	$a/2$	$a/2$	$-2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$

TABELA (IV-1) - cont. -

	Constante de Força	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	ν_n
24	γ	$-a$	$-a/2$	$-a/2$	$-2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
25	γ	$-a$	$-a/2$	$a/2$	$-2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
26	γ	$-a$	$a/2$	$-a/2$	$-2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
27	γ	$a/2$	a	$+a/2$	$1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
28	γ	$-a/2$	a	$-a/2$	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
29	γ	$-a/2$	a	$a/2$	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
30	γ	$a/2$	a	$-a/2$	$1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
31	γ	$a/2$	$-a$	$a/2$	$1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
32	γ	$-a/2$	$-a$	$-a/2$	$-1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
33	γ	$-a/2$	$-a$	$a/2$	$-1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$
34	γ	$a/2$	$-a$	$-a/2$	$1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
35	γ	$a/2$	$a/2$	a	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$
36	γ	$-a/2$	$-a/2$	a	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$
37	γ	$-a/2$	$a/2$	a	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$
38	γ	$a/2$	$-a/2$	a	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$
39	γ	$a/2$	$a/2$	$-a$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$
40	γ	$-a/2$	$-a/2$	$-a$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$
41	γ	$-a/2$	$a/2$	$-a$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$
42	γ	$a/2$	$-a/2$	$-a$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-2/\sqrt{6}$
43	ϵ	a	0	a	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
44	ϵ	$-a$	0	$-a$	$-1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
45	ϵ	$-a$	0	a	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
46	ϵ	a	0	$-a$	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
47	ϵ	a	a	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0

TABELA (IV-1) - cont. -

	Constante de Força	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	v_n
48	ϵ	$-a$	$-a$	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
49	ϵ	a	$-a$	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
50	ϵ	$-a$	a	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
51	ϵ	0	a	a	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
52	ϵ	0	$-a$	$-a$	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
53	ϵ	0	$-a$	a	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
54	ϵ	0	a	$-a$	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

TABELA (IV-2) : VIZINHOS MAIS PRÓXIMOS DO ION DE ÍNDICE "0" PARA A REDE B.C.C. SUAS COORDENADAS CARTESIANAS, COS-SENOS DIRETORES E CONSTANTES DE FORÇA.

	Constante de Força	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	ν_n
1	α	$a/2$	$a/2$	$a/2$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
2	α	$-a/2$	$-a/2$	$-a/2$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
3	α	$-a/2$	$-a/2$	$a/2$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
4	α	$a/2$	$a/2$	$-a/2$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
5	α	$a/2$	$-a/2$	$a/2$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
6	α	$-a/2$	$a/2$	$-a/2$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
7	α	$-a/2$	$a/2$	$a/2$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
8	α	$a/2$	$-a/2$	$-a/2$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$
9	β	a	0	0	1	0	0
10	β	$-a$	0	0	-1	0	0
11	β	0	a	0	0	1	0
12	β	0	$-a$	0	0	-1	0
13	β	0	0	a	0	0	1
14	β	0	0	$-a$	0	0	-1
15	γ	a	a	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
16	γ	$-a$	$-a$	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
17	γ	a	$-a$	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
18	γ	$-a$	a	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
19	γ	a	0	a	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
20	γ	$-a$	0	$-a$	$-1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
21	γ	$-a$	0	a	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
22	γ	a	0	$-a$	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
23	γ	0	a	a	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$

TABELA (IV-2) - cont. -

	Constante de Força	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	ν_n
24	γ	0	-a	-a	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
25	γ	0	-a	a	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
26	γ	0	a	-a	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
27	ϵ	$3a/2$	$a/2$	$a/2$	$3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
28	ϵ	$3a/2$	$-a/2$	$-a/2$	$3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
29	ϵ	$3a/2$	$-a/2$	$a/2$	$3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
30	ϵ	$3a/2$	$a/2$	$-a/2$	$3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
31	ϵ	$-3a/2$	$a/2$	$a/2$	$-3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
32	ϵ	$-3a/2$	$-a/2$	$-a/2$	$-3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
33	ϵ	$-3a/2$	$-a/2$	$a/2$	$-3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
34	ϵ	$-3a/2$	$a/2$	$-a/2$	$-3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
35	ϵ	$a/2$	$3a/2$	$a/2$	$1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
36	ϵ	$-a/2$	$3a/2$	$-a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
37	ϵ	$-a/2$	$3a/2$	$a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
38	ϵ	$a/2$	$3a/2$	$-a/2$	$1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
39	ϵ	$a/2$	$-3a/2$	$a/2$	$1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
40	ϵ	$-a/2$	$-3a/2$	$-a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
41	ϵ	$-a/2$	$-3a/2$	$a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$
42	ϵ	$a/2$	$-3a/2$	$-a/2$	$1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$
43	ϵ	$a/2$	$a/2$	$3a/2$	$1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$
44	ϵ	$-a/2$	$-a/2$	$3a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$
45	ϵ	$-a/2$	$a/2$	$3a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$
46	ϵ	$a/2$	$-a/2$	$3a/2$	$1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$3/\sqrt{11}$
47	ϵ	$a/2$	$a/2$	$-3a/2$	$1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$

TABELA (IV-2) - cont. -

	Constante de Força	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	ν_n
48	ϵ	$-a/2$	$-a/2$	$-3a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$
49	ϵ	$-a/2$	$a/2$	$-3a/2$	$-1/\sqrt{11}$	$1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$
50	ϵ	$a/2$	$-a/2$	$-3a/2$	$1/\sqrt{11}$	$-1/\sqrt{11}$	$-3/\sqrt{11}$

rede b.c.c

$$D_{ij} = \frac{8}{3}\alpha(1 - C_i C_j C_k) + 4\beta S_i^2 + 4\gamma \left[1 - (2C_i^2 - 1)(C_j^2 + C_k^2 - 1) \right] + \\ + \frac{8}{3}\epsilon \left[11 - 9(1 - 4S_i^2)C_i C_j C_k - 2(1 - 2S_j^2 - 2S_k^2)C_i C_j C_k \right]$$

$$D_{ij} = \frac{8}{3}\alpha C_k S_i S_j + 8\gamma C_k S_i S_j + \\ + \frac{8}{11}\epsilon \left[6(2C_i^2 + 2C_j^2 - 1) + (1 - 4S_k^2) \right] C_k S_i S_j$$

onde :

$$S_i = \sin (\pi K_i a)$$

$$C_i = \cos (\pi K_i a)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ são as constantes de força

$\vec{K} = k_1 \vec{e}_1 + k_2 \vec{e}_2 + k_3 \vec{e}_3$ é o vetor de propagação

a , parâmetro da rede

IV.2.2 - Estrutura Hexagonal Compacta (H.C.P).

Os vetores de translação no espaço direto ou vetores fundamentais na rede h.c.p, expressos em um sistema de coordenadas cartesianas triortonormal de base $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ são dados por :

$$\left. \begin{aligned} \vec{a} &= a \vec{e}_1 \\ \vec{b} &= -\frac{1}{2} a \vec{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} a \vec{e}_2 \\ \vec{c} &= c \vec{e}_3 \end{aligned} \right\} \quad (IV-18)$$

A figura (IV-5) abaixo mostra a posição desses vetores

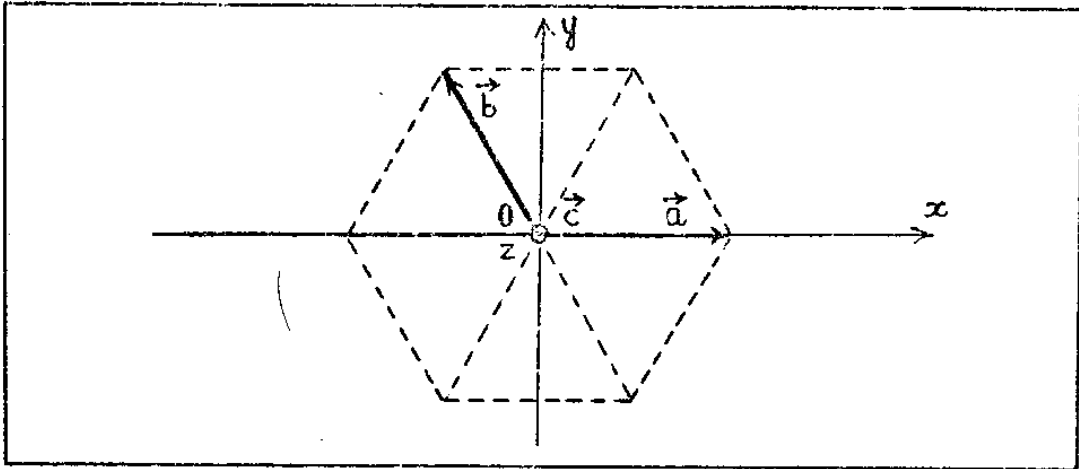


FIG. IV.5 : Vetores fundamentais do espaço direto $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, para a estrutura h.c.p., expressos em um sistema de coordenadas cartesianas triortonormal.

Para esta rede $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$ e $|\vec{c}| = c$

Na estrutura h.c.p existem dois átomos por cela unitária, o que freqüentemente se denomina rede com uma base.

Estes dois átomos na mesma cela são indicados pela letra latina $j = 1, 2$.

Qualquer átomo arbitrário na cela de índice ℓ é designado pelo vetor de posição $\vec{r}(\ell, j)$ o qual pode ser escrito na forma:

$$\vec{r}(\ell, j) = \vec{r}(\ell) + \vec{r}(j)$$

onde $\vec{r}(\ell)$ é um vetor da rede :

$$\vec{r}(\ell) = \ell_1 \vec{a} + \ell_2 \vec{b} + \ell_3 \vec{c}$$

e $\vec{r}(j)$ é o vetor de posição do j -ésimo átomo na cela zero ($\ell = 0$).

Por conveniência, o átomo para o qual, $j = 1$ da cela zero é tomado como origem da rede, daí temos :

$$"0" \rightarrow \vec{r}(j = 1) = 0$$

$$"0'" \rightarrow \vec{r}(j = 2) = \frac{1}{3} \vec{a} + \frac{2}{3} \vec{b} + \frac{1}{2} \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{3}} a \vec{e}_2 + \frac{1}{2} c \vec{e}_3$$

Como mostra a figura (IV-6) o átomo tal que $\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = 0$, $j=1$ é chamado átomo de índice "0" e o átomo, para o qual, $\ell_1 = \ell_2 = \ell_3 = 0$, $j=2$ é indicado como átomo de índice "0'".

Variando os valores de ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3 e j , obtemos os primeiros, segundos, terceiros e quartos ions vizinhos mais próximos do ion "0" e "0'".

Os primeiros, segundos, terceiros e quartos ions vizinhos mais próximos estão a distâncias respectivamente iguais a:

$$a; \left[\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3} \right]^{1/2}; \left[\frac{c^2}{4} + \frac{4a^2}{3} \right]^{1/2} \text{ e } c \text{ do ion "0" ou "0'".}$$

A figura (IV-6) mostra a posição dos ions "0" e "0'" e seus respectivos vizinhos e as tabelas (IV-3) e (IV-4) dão suas coordenadas cartesianas x_i, y_i, z_i , os respectivos cossenos diretores λ_i, μ_i, ν_i e as constantes de força $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ das suas interações com "0" e "0'".

Os valores contidos nesta tabela, quando substituídos nas expressões (IV-11) e (IV-5) e estas levadas nas equações de movimento (IV-1) conduzem a seis equações lineares homogêneas simultâneas em A_1, A_2, A_3 e B_1, B_2, B_3 onde :

$\vec{A} = A_1 \vec{e}_1 + A_2 \vec{e}_2 + A_3 \vec{e}_3$ é amplitude da onda plana referente aos deslocamentos dos ions da primeira rede e

$\vec{B} = B_1 \vec{e}_1 + B_2 \vec{e}_2 + B_3 \vec{e}_3$ é amplitude da onda plana referente aos deslocamentos dos ions da segunda rede.

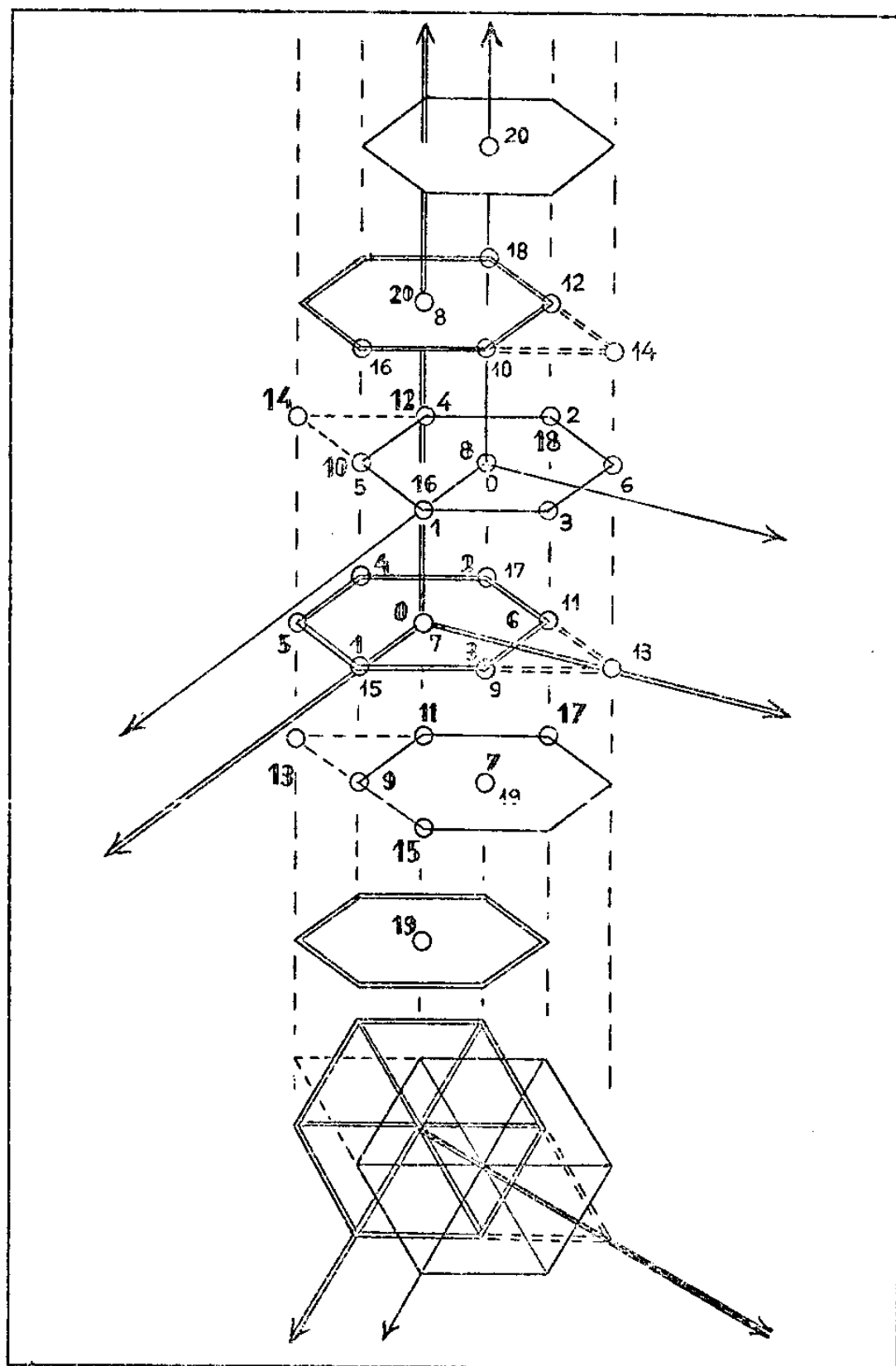


FIG. IV.6 : Primeiros, segundos, terceiros e quartos átomos vizinhos mais próximos mais próximos dos átomos de índice "0" e "0'", respectivamente, das duas redes da estrutura h.c.p.

TABELA (IV-3) : VIZINHOS MAIS PRÓXIMOS DO ION DE ÍNDICE "0" PARA A ESTRUTURA H.C.P. SUAS COORDENADAS CARTESIANAS, COSSENOS DIRETORES E CONSTANTES DE FORÇA.

Rede		Const. de for. ca.	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	ν_n
1	0		0	0	0	0	0	0
	1	α	a	0	0	1	0	0
	2	α	-a	0	0	-1	0	0
	3	α	a/2	$a\sqrt{3}/2$	0	1/2	$\sqrt{3}/2$	0
	4	α	-a/2	$-a\sqrt{3}/2$	0	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	0
	5	α	a/2	$-a\sqrt{3}/2$	0	1/2	$-\sqrt{3}/2$	0
	6	α	-a/2	$+a\sqrt{3}/2$	0	-1/2	$+\sqrt{3}/2$	0
2	7	β	0	$a/\sqrt{3}$	-c/2	0	2/f	$-d\sqrt{3}/f$
	8	β	0	$a/\sqrt{3}$	+c/2	0	2/f	$+d\sqrt{3}/f$
	9	β	a/2	$-a\sqrt{3}/6$	-c/2	$\sqrt{3}/f$	-1/f	$-d\sqrt{3}/f$
	10	β	a/2	$-a\sqrt{3}/6$	+c/2	$\sqrt{3}/f$	-1/f	$+d\sqrt{3}/f$
	11	β	-a/2	$-a\sqrt{3}/6$	-c/2	$-\sqrt{3}/f$	-1/f	$-d\sqrt{3}/f$
	12	β	-a/2	$-a\sqrt{3}/6$	+c/2	$-\sqrt{3}/f$	-1/f	$+d\sqrt{3}/f$
2	13	γ	0	$-2a/\sqrt{3}$	-c/2	0	-4/g	$-d\sqrt{3}/g$
	14	γ	0	$-2a/\sqrt{3}$	+c/2	0	-4/g	$+d\sqrt{3}/g$
	15	γ	a	$a/\sqrt{3}$	-c/2	$2\sqrt{3}/g$	2/g	$-d\sqrt{3}/g$
	16	γ	a	$a/\sqrt{3}$	+c/2	$2\sqrt{3}/g$	2/g	$+d\sqrt{3}/g$
	17	γ	-a	$a/\sqrt{3}$	-c/2	$-2\sqrt{3}/g$	2/g	$-d\sqrt{3}/g$
	18	γ	-a	$a/\sqrt{3}$	+c/2	$-2\sqrt{3}/g$	2/g	$+d\sqrt{3}/g$
1	19	ϵ	0	0	-c	0	0	-1
	20	ϵ	0	0	+c	0	0	+1

Distância dos 1^{os} vizinhos à origem $\rightarrow a$

Distância dos 2^{os} vizinhos à origem $\rightarrow \left(\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}\right)^{1/2}$

Distância dos 3^{os} vizinhos à origem $\rightarrow \left(\frac{c^2}{4} + \frac{4a^2}{3}\right)^{1/2}$

Distância dos 4^{os} vizinhos à origem $\rightarrow c$

$$d = c/a$$

$$f = \sqrt{3d^2 + 4}$$

$$g = \sqrt{3d^2 + 16}$$

$$\lambda_n^2 + \mu_n^2 + \nu_n^2 = 1$$

TABELA (IV-4) : VIZINHOS MAIS PRÓXIMOS DO ION DE ÍNDICE "0" PARA A ESTRUTURA H.C.P. SUAS COORDENADAS CARTESIANAS, COSSENOS DIRETORES E CONSTANTES DE FORÇA.

Rede		Const. de for. c_a	x_n	y_n	z_n	λ_n	μ_n	ν_n
	0		0	0	0	0	0	0
	1	α	a	0	0	1	0	0
	2	α	-a	0	0	-1	0	0
	3	α	a/2	$a\sqrt{3}/2$	0	1/2	$\sqrt{3}/2$	0
	4	α	-a/2	$-a\sqrt{3}/2$	0	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	0
	5	α	a/2	$-a\sqrt{3}/2$	0	1/2	$-\sqrt{3}/2$	0
	6	α	-a/2	$a\sqrt{3}/2$	0	-1/2	$\sqrt{3}/2$	0
	7	β	0	$-a/\sqrt{3}$	-c/2	0	-2/f	$-d\sqrt{3}/f$
	8	β	0	$-a/\sqrt{3}$	+c/2	0	-2/f	$+d\sqrt{3}/f$
	9	β	a/2	$+a\sqrt{3}/6$	-c/2	$\sqrt{3}/f$	+1/f	$-d\sqrt{3}/f$
	10	β	a/2	$+a\sqrt{3}/6$	+c/2	$\sqrt{3}/f$	+1/f	$+d\sqrt{3}/f$
	11	β	-a/2	$+a\sqrt{3}/6$	-c/2	$-\sqrt{3}/f$	+1/f	$-d\sqrt{3}/f$
	12	β	-a/2	$+a\sqrt{3}/6$	+c/2	$-\sqrt{3}/f$	+1/f	$+d\sqrt{3}/f$
	13	γ	0	$2a/\sqrt{3}$	-c/2	0	4/g	$-d\sqrt{3}/g$
	14	γ	0	$2a/\sqrt{3}$	+c/2	0	4/g	$+d\sqrt{3}/g$
	15	γ	a	$-a/\sqrt{3}$	-c/2	$2\sqrt{3}/g$	-2/g	$-d\sqrt{3}/g$
	16	γ	a	$-a/\sqrt{3}$	+c/2	$2\sqrt{3}/g$	-2/g	$+d\sqrt{3}/g$
	17	γ	-a	$-a/\sqrt{3}$	-c/2	$-2\sqrt{3}/g$	-2/g	$-d\sqrt{3}/g$
	18	γ	-a	$-a/\sqrt{3}$	+c/2	$-2\sqrt{3}/g$	-2/g	$+d\sqrt{3}/g$
	19	ϵ	0	0	-c	0	0	-1
	20	ϵ	0	0	+c	0	0	+1

Distância dos 1^{os} vizinhos à origem $\rightarrow a$
 Distância dos 2^{os} vizinhos à origem $\rightarrow \left(\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}\right)^{1/2}$
 Distância dos 3^{os} vizinhos à origem $\rightarrow \left(\frac{c^2}{4} + \frac{4a^2}{3}\right)^{1/2}$
 Distância dos 4^{os} vizinhos à origem $\rightarrow c$

$$d = c/a$$

$$f = \sqrt{3d^2 + 4}$$

$$g = \sqrt{3d^2 + 16}$$

$$\lambda_n^2 + \mu_n^2 + \nu_n^2 = 1$$

$$\begin{aligned}
 (A_{11} - H\omega^2)A_1 + A_{12}A_2 + A_{13}A_3 + B_{11}B_1 + B_{12}B_2 + B_{13}B_3 &= 0 \\
 A_{21}A_1 + (A_{22} - H\omega^2)A_2 + A_{23}A_3 + B_{21}B_1 + B_{22}B_2 + B_{23}B_3 &= 0 \\
 A_{31}A_1 + A_{32}A_2 + (A_{33} - H\omega^2)A_3 + B_{31}B_1 + B_{32}B_2 + B_{33}B_3 &= 0 \quad (IV-19) \\
 B_{11}^*A_1 + B_{12}^*A_2 + B_{13}^*A_3 + (A_{11} - H\omega^2)B_1 + A_{12}B_2 + A_{13}B_3 &= 0 \\
 B_{21}^*A_1 + B_{22}^*A_2 + B_{23}^*A_3 + A_{21}B_1 + (A_{22} - H\omega^2)B_2 + A_{23}B_3 &= 0 \\
 B_{31}^*A_1 + B_{32}^*A_2 + B_{33}^*A_3 + A_{31}B_1 + A_{32}B_2 + (A_{33} - H\omega^2)B_3 &= 0
 \end{aligned}$$

onde os coeficientes A_{ij} e B_{ij} , consideradas interações dos ions "0" e "0'" com os seus ions até os quartos vizinhos mais próximos, respectivamente, são da forma :

$$A_{11} = \alpha [3 - (C_1C_2 + 2C_{21})] + 3(\beta + \gamma)$$

$$A_{22} = 3\alpha(1 - C_1C_2) + 3(\beta + \gamma)$$

$$A_{33} = \frac{\gamma}{2} \left(\frac{C}{a}\right)^2 (\beta + \frac{\gamma}{4}) + 4\epsilon S_3^2$$

$$A_{12} = \sqrt{3} \alpha S_1 S_2$$

$$A_{13} = 0$$

$$A_{23} = 0$$

$$B_{11} = -3 C_3 \left\{ \left[\beta C_1 C_{23} + \gamma C_{21} C_3 \right] + i \left[\beta C_1 S_{23} + \gamma C_{21} S_3 \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
 B_{22} = & - C_3 \left\{ \left[\beta (C_1 C_{23} + 2C_3) + \gamma (C_{21} C_3 + 2C_{223}) \right] + i \left[\beta (C_1 S_{23} + 2S_3) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \gamma (C_{21} S_3 + 2S_{223}) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{33} = & -\frac{3}{2} \left(\frac{C}{a}\right)^2 C_3 \left\{ \left[\beta (2C_1 C_{23} + C_3) + \frac{\gamma}{4} (2C_{21} C_3 + C_{223}) \right] + i \left[\beta (2C_1 S_{23} + S_3) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\gamma}{4} (2C_{21} S_3 + S_{223}) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$B_{12} = \sqrt{3} C_3 \left\{ [\beta S_1 S_{23} - \gamma S_{21} S_3] - i [\beta S_1 C_{23} - \gamma S_{21} C_3] \right\}$$

$$B_{13} = 3 \frac{c}{a} S_3 \left\{ [\beta S_1 C_{23} + \frac{\gamma}{2} S_{21} C_3] + i [\beta S_1 S_{23} + \frac{\gamma}{2} S_{21} S_3] \right\}$$

$$B_{23} = \sqrt{3} \frac{c}{a} S_3 \left\{ [\beta (C_1 S_{23} - S_3) - \frac{\gamma}{2} (C_{21} S_3 - S_{223})] - i [\beta (C_1 C_{23} - C_3) - \frac{\gamma}{2} (C_{21} C_3 - C_{223})] \right\}$$

(IV-20)

onde :

$$C_1 = \cos \pi K_1 a$$

$$S_1 = \sin \pi K_1 a$$

$$C_2 = \cos \pi K_2 a \sqrt{3}$$

$$S_2 = \sin \pi K_2 a \sqrt{3}$$

$$C_3 = \cos \pi K_3 c$$

$$S_3 = \sin \pi K_3 c$$

$$C_{21} = \cos 2\pi K_1 a$$

$$S_{21} = \sin 2\pi K_1 a$$

$$C_{23} = \cos [\pi K_2 a \sqrt{3} + \pi K_3 c]$$

$$S_{23} = \sin [\pi K_2 a \sqrt{3} + \pi K_3 c]$$

$$C_{223} = \cos [2\pi K_2 a \sqrt{3} + \pi K_3 c]$$

$$S_{223} = \sin [2\pi K_2 a \sqrt{3} + \pi K_3 c]$$

a, c são parâmetros da rede

$\vec{k} = K_1 \vec{e}_1 + K_2 \vec{e}_2 + K_3 \vec{e}_3$ vetor de propagação

e

$\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ são constantes de força

CAPÍTULO V

INTERAÇÃO ELETRON-ION . EXTENSÃO DO MODELO DE LAUNAY

V.1 - Interação Eletron-Ion

A interação eletron-ion é levada em conta, por este modelo, considerando-se a rede puntual cúbica ou hexagonal imersa em um gás de eletrons. A rede puntual considerada é tratada pelo modelo de Born-von-Kärman⁸ e o gás de eletrons é considerado como um contínuo elástico susceptível de deformações do tipo de dilatação, envolvendo mudanças de volume, possuindo um "bulk modulus" e de deformações do tipo de cisalhamento, possuindo um "shear modulus".

Os cálculos de Fuchs²⁹, que atribui aos eletrons de condução a falha da relação de Cauchy, mostraram que o gás de eletrons ideal contribui para as combinações de constantes elásticas as quais estão envolvidas em mudanças de volume mas não aquelas envolvidas em deformações de cisalhamento. Assim sendo, o gás de eletrons não afetaria a velocidade do som de uma onda puramente transversal.

O gás de eletrons ideal, aqui levado em conta, é tomado com um "bulk modulus" diferente de zero mas um "shear modulus" igual a zero, afetando portanto somente a velocidade do som das componentes puramente longitudinais. Quando, uma onda acústica, de comprimento de onda da ordem de milímetros, passa através da combinação rede puntual e gás de eletrons, os eletrons de condução tendem a seguir o movimento dos ions para que uma carga espacial muito grande não seja desenvolvida. Isto exige que o gás de eletrons sofra as mesmas mudanças de volume que o ion da rede experi

menta. Se não compensado, este efeito poderia ainda conduzir a interações de força central, entretanto, o gás de eletrons resiste a mudanças de volume por causa da grande pressão de ponto-zero associada com a energia de Fermi.

Um gás de eletrons de Sommerfeld, para o qual a energia de Fermi é da ordem de diversos eletrons-volts, tem uma pressão de ponto-zero da ordem de 10^5 atmosferas. Tais pressões contribuem para o "bulk modulus" com um termo da mesma ordem de grandeza de constantes elásticas medidas.

Assim sendo o efeito do gás de eletrons é introduzido na dinâmica de rede, separando-se cada onda plana em uma componente longitudinal e uma componente transversal e corrigindo-se a componente longitudinal subsequentemente.

Considere-se a figura abaixo, figura (V-1), mostrando a amplitude $\vec{A}$ da onda plana, o vetor de propagação $\vec{k}$ e seja ψ o ângulo formado por $\vec{A}$ e $\vec{k}$.

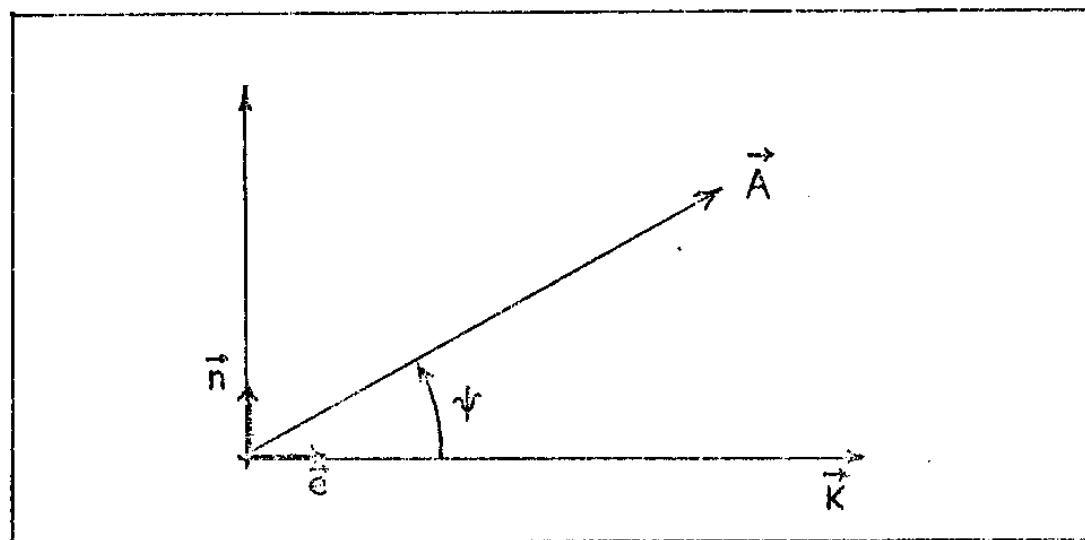


FIG. V.1 : Relação entre o vetor amplitude $\vec{A}$ e vetor de propagação $\vec{k}$ e os vetores unitários.

$\vec{e}$: versor da direção de $\vec{k}$

$\vec{n}$: versor da direção perpendicular a $\vec{K}$

$\vec{A}_L = A_L \vec{e}$: componente longitudinal

$\vec{A}_T = A_T \vec{n}$: componente transversal

$\vec{A} = \vec{A}_L + \vec{A}_T = A_L \vec{e} + A_T \vec{n}$

$A_L = A \cos \psi$

$A_T = A \sin \psi$

$\vec{A}_L = A \frac{\vec{K}}{K} \cos \psi$

$\vec{A}_T = \vec{A} - \vec{A}_L = \vec{A} - A \frac{\vec{K}}{K} \cos \psi$

Sejam p, q, r os cossenos diretores de $\vec{K}$

p', q', r' os cossenos diretores de $\vec{A}$

$$\cos \psi = p.p' + q.q' + r.r'$$

$$\vec{A} = A_1 \vec{e}_1 + A_2 \vec{e}_2 + A_3 \vec{e}_3$$

$$\vec{A}_L = A_{1L} \vec{e}_1 + A_{2L} \vec{e}_2 + A_{3L} \vec{e}_3$$

$$\vec{A}_T = A_{1T} \vec{e}_1 + A_{2T} \vec{e}_2 + A_{3T} \vec{e}_3$$

$$A_1 = A_{1L} + A_{1T}$$

$$A_2 = A_{2L} + A_{2T}$$

$$A_3 = A_{3L} + A_{3T}$$

$$A_{1L} = A p \cos \psi$$

$$A_{2L} = A q \cos \psi$$

$$A_{3L} = A r \cos \psi$$

$$A_{1T} = A(p' - p \cos \psi)$$

$$A_{2T} = A(q' - q \cos \psi)$$

$$A_{3T} = A(r' - r \cos \psi)$$

(V-1)

V.1.1 - Redes Cúbicas FCC e BCC

Retomando o sistema de equações lineares homogêneas (IV.12) para as redes f.c.c. e b.c.c.

$$\begin{aligned} (D_{11} - M\omega^2) A_1 + D_{12} A_2 + D_{13} A_3 &= 0 \\ D_{21} A_1 + (D_{22} - M\omega^2) A_2 + D_{23} A_3 &= 0 \\ D_{31} A_1 + D_{32} A_2 + (D_{33} - M\omega^2) A_3 &= 0 \end{aligned}$$

e introduzindo-se o efeito do gás de eletrons, como em V.1 e considerando-se os elementos D_{ij} não modificados pelo efeito do gás de eletrons para as componentes transversais e os elementos D'_{ij} aqueles que sofrem alterações pelo efeito do gás de eletrons para as componentes longitudinais, obtemos :

$$\left. \begin{aligned} (D'_{11} - M\omega^2) A_{1L} + D'_{12} A_{2L} + D'_{13} A_{3L} + \\ + (D_{11} - M\omega^2) A_{1T} + D_{12} A_{2T} + D_{13} A_{3T} &= 0 \\ D'_{21} A_{1L} + (D'_{22} - M\omega^2) A_{2L} + D'_{23} A_{3L} + \\ D_{21} A_{1T} + (D_{22} - M\omega^2) A_{2T} + D_{23} A_{3T} &= 0 \\ D'_{31} A_{1L} + D'_{32} A_{2L} + (D'_{33} - M\omega^2) A_{3L} + \\ D_{31} A_{1T} + D_{32} A_{2T} + (D_{33} - M\omega^2) A_{3T} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (V-2)$$

Substituindo-se nas expressões (V-2) as relações (V-1), temos:

$$\begin{aligned} (H_{11} - M\omega^2) p' + H_{12} q' + H_{13} r' &= 0 \\ H_{21} p' + (H_{22} - M\omega^2) q' + H_{23} r' &= 0 \\ H_{31} p' + H_{32} q' + (H_{33} - M\omega^2) r' &= 0 \end{aligned} \quad (V-3)$$

e daí, para que p' , q' , r' , não sejam todos nulos o determinante formado com os coeficientes de (V-3) deve-se anular, resultando-então a equação secular:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - M\omega^2 & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - M\omega^2 & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (V-4)$$

onde :

$$\begin{aligned} H_{11} &= D_{11} + pR_1 & H_{12} &= D_{12} + qR_1 & H_{13} &= D_{13} + rR_1 \\ H_{21} &= D_{21} + pR_2 & H_{22} &= D_{22} + qR_2 & H_{23} &= D_{23} + rR_2 \\ H_{31} &= D_{31} + pR_3 & H_{23} &= D_{23} + qR_3 & H_{33} &= D_{33} + rR_3 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} R_1 &= (D'_{11} - D_{11})p + (D'_{12} - D_{12})q + (D'_{13} - D_{13})r \\ R_2 &= (D'_{21} - D_{21})p + (D'_{22} - D_{22})q + (D'_{23} - D_{23})r \\ R_3 &= (D'_{31} - D_{31})p + (D'_{32} - D_{32})q + (D'_{33} - D_{33})r \end{aligned}$$

Os elementos D_{ij} para as redes cúbicas f.c.c. e b.c.c. - são os obtidos anteriormente em (IV-16) e (IV-17) respectivamente e os elementos D'_{ij} são obtidos a partir dos D_{ij} substituindo-se α por α' , β por β' , γ por γ' e c por c' .

α' , β' , γ' , c' são as constantes de força, agora levando-se em conta o efeito produzido pelo gás de eletrons.

V.1.2 - Estrutura h.c.p.

Retomando-se o sistema de equações lineares homogêneas -

(IV-19) para a estrutura h.c.p. e procedendo-se da mesma forma -
que em (V-2), para considerar o efeito do gás de eletrons obtemos:

$$(A'_{11} - M\omega^2)A_{1L} + A'_{12}A_{2L} + A'_{13}A_{3L} + B'_{11}B_{1L} + B'_{12}B_{2L} + B'_{13}B_{3L} + \\ (A_{11} - M\omega^2)A_{1T} + A_{12}A_{2T} + A_{13}A_{3T} + B_{11}B_{1T} + B_{12}B_{2T} + B_{13}B_{3T} = 0$$

$$A'_{21}A_{1L} + (A'_{22} - M\omega^2)A_{2L} + A'_{23}A_{3L} + B'_{21}B_{1L} + B'_{22}B_{2L} + B'_{23}B_{3L} + \\ A_{21}A_{1T} + (A_{22} - M\omega^2)A_{2T} + A_{23}A_{3T} + B_{21}B_{1T} + B_{22}B_{2T} + B_{23}B_{3T} = 0$$

$$A'_{31}A_{1L} + A'_{32}A_{2L} + (A'_{33} - M\omega^2)A_{3L} + B'_{31}B_{1L} + B'_{32}B_{2L} + B'_{33}B_{3L} + \\ A_{31}A_{1T} + A_{32}A_{2T} + (A_{33} - M\omega^2)A_{3T} + B_{31}B_{1T} + B_{32}B_{2T} + B_{33}B_{3T} = 0$$

$$B'^*_{11}A_{1L} + B'^*_{12}A_{2L} + B'^*_{13}A_{3L} (A'_{11} - M\omega^2)B_{1L} + A'_{12}B_{2L} + A'_{13}B_{3L} + \\ B'^*_{11}A_{1T} + B'^*_{12}A_{2T} + B'^*_{13}A_{3T} (A_{11} - M\omega^2)B_{1T} + A_{12}B_{2T} + A_{13}B_{3T} = 0$$

$$B'^*_{21}A_{1L} + B'^*_{22}A_{2L} + B'^*_{23}A_{3L} + A'_{21}B_{1L} + (A'_{22} - M\omega^2)B_{2L} + A'_{23}B_{3L} + \\ B'^*_{21}A_{1T} + B'^*_{22}A_{2T} + B'^*_{23}A_{3T} + A_{21}B_{1T} + (A_{22} - M\omega^2)B_{2T} + A_{23}B_{3T} = 0$$

$$B'^*_{31}A_{1L} + B'^*_{32}A_{2L} + B'^*_{33}A_{3L} + A'_{31}B_{1L} + A'_{32}B_{2L} + (A'_{33} - M\omega^2)A_{3L} + \\ B'^*_{31}A_{1T} + B'^*_{32}A_{2T} + B'^*_{33}A_{3T} + A_{31}B_{1T} + A_{32}B_{2T} + (A_{33} - M\omega^2)A_{3T} = 0$$

(V-5)

Para a estrutura h.c.p. as relações (V-1) ficam :

$$\begin{aligned} A_{1L} &= Ap \cos\psi & A_{1T} &= A(p' - p \cos\psi) \\ A_{2L} &= Aq \cos\psi & A_{2T} &= A(q' - q \cos\psi) \\ A_{3L} &= Ar \cos\psi & A_{3T} &= A(r' - r \cos\psi) \end{aligned} \quad (V-6)$$

$$\begin{aligned}
 B_{1L} &= Bp \cos \theta & B_{1T} &= B(p'' - p \cos \theta) \\
 B_{2L} &= Bq \cos \theta & B_{2T} &= B(q'' - q \cos \theta) \\
 B_{3L} &= Br \cos \theta & B_{3T} &= B(r'' - r \cos \theta)
 \end{aligned}
 \tag{V-6}$$

ψ é o ângulo formado por $\vec{A}$ e $\vec{K}$

θ é o ângulo formado por $\vec{B}$ e $\vec{K}$

$\vec{A} = A(p'\vec{e}_1 + q'\vec{e}_2 + r'\vec{e}_3)$, p', q', r' são cossenos diretores de $\vec{A}$

$\vec{B} = B(p''\vec{e}_1 + q''\vec{e}_2 + r''\vec{e}_3)$, p'', q'', r'' são cossenos diretores de $\vec{B}$

$\vec{K} = K(p\vec{e}_1 + q\vec{e}_2 + r\vec{e}_3)$, p, q, r são cossenos diretores de $\vec{K}$

Substituindo-se, agora as relações (V-6) em (V-5), obtemos um sistema de seis equações lineares homogêneas em $p', q', r', -q'', p'', r''$ e para que estes cossenos diretores não sejam todos nulos, o determinante formado com os coeficientes de (V-5) deve-se anular, resultando a equação secular :

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - M\omega^2 & H_{12} & H_{13} & E_{11} & E_{12} & E_{13} \\
 H_{21} & H_{22} - M\omega^2 & H_{23} & E_{21} & E_{22} & E_{23} \\
 H_{31} & H_{32} & H_{33} - M\omega^2 & E_{31} & E_{23} & E_{33} \\
 E_{11}^* & E_{12}^* & E_{13}^* & H_{11} - M\omega^2 & H_{12} & H_{13} \\
 E_{21}^* & E_{22}^* & E_{23}^* & H_{21} & H_{22} - M\omega^2 & H_{23} \\
 E_{31}^* & E_{32}^* & E_{33}^* & H_{31} & H_{32} & H_{33} - M\omega^2
 \end{vmatrix} = 0$$

onde :

$$\tag{V-7}$$

$$H_{11} = A_{11} + pR_1 \quad H_{12} = A_{12} + qR_1 \quad H_{13} = A_{13} + rR_1$$

$$H_{21} = A_{21} + pR_2 \quad H_{22} = A_{22} + qR_2 \quad H_{23} = A_{23} + rR_2$$

$$H_{31} = A_{31} + pR_3 \quad H_{32} = A_{32} + qR_3 \quad H_{33} = A_{33} + rR_3$$

$$E_{11} = B_{11} + pS_1 \quad E_{12} = B_{12} + qS_1 \quad E_{13} = B_{13} + rS_1$$

$$E_{21} = B_{21} + pS_2 \quad E_{22} = B_{22} + qS_2 \quad E_{23} = B_{23} + rS_2$$

$$E_{31} = B_{31} + pS_3 \quad E_{32} = B_{32} + qS_3 \quad E_{33} = B_{33} + rS_3$$

e

$$R_1 = p(A'_{11} - A_{11}) + q(A'_{12} - A_{12}) + r(A'_{13} - A_{13})$$

$$R_2 = p(A'_{21} - A_{21}) + q(A'_{22} - A_{22}) + r(A'_{23} - A_{23})$$

$$R_3 = p(A'_{31} - A_{31}) + q(A'_{32} - A_{32}) + r(A'_{33} - A_{33})$$

$$S_1 = p(B'_{11} - B_{11}) + q(B'_{12} - B_{12}) + r(B'_{13} - B_{13})$$

$$S_2 = p(B'_{21} - B_{21}) + q(B'_{22} - B_{22}) + r(B'_{23} - B_{23})$$

$$S_3 = p(B'_{31} - B_{31}) + q(B'_{32} - B_{32}) + r(B'_{33} - B_{33})$$

onde os elementos A_{ij} e B_{ij} são os mesmos obtidos anteriormente - em (IV-20) e os elementos A'_{ij} , B'_{ij} são obtidos a partir dos A_{ij} e B_{ij} substituindo-se α, β, γ, e por $\alpha', \beta', \gamma', e'$ respectivamente, os quais são as constantes de força, levando-se em conta o efeito - produzido pelo gás de eletrons.

V.2 - Relação Entre as Constantes de Força e as Constantes Elásticas

V.2.1 - Obtenção da Velocidade do Som em Função das Constantes Elásticas

7.2.1.A - Cristais Com Simetria Cúbica

Consideremos a propagação de ondas acústicas planas através de um meio infinito de propriedades elásticas com simetria cúbica.

A relação entre os elementos do tensor "stress" simétrico S e os elementos do tensor "strain" simétrico s , para um cristal com simetria cúbica é dada por :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \\ s_5 \\ s_6 \end{pmatrix}$$

(V-8)

Se substituirmos as soluções de ondas planas nas equações de movimento obtidas usando-se os elementos "stress" dadas por (V-8), resultam três equações lineares homogêneas simultâneas nas componentes A_1, A_2, A_3 da amplitude $\tilde{A}$ da onda plana tais como :

$$\begin{aligned} [(C_{11}-C_{44})K_1^2 + C_{44}K^2 - \rho v^2] A_1 + (C_{12}+C_{44})K_1K_2A_2 + (C_{12}+C_{44})K_1K_3A_3 &= 0 \\ (C_{12}+C_{44})K_1K_2A_1 + [(C_{11}-C_{44})K_2^2 + C_{44}K^2 - \rho v^2] A_2 + (C_{12}+C_{44})K_2K_3A_3 &= 0 \\ (C_{12}+C_{44})K_1K_3A_1 + (C_{12}+C_{44})K_2K_3A_2 + [(C_{11}-C_{44})K_3^2 + C_{44}K^2 - \rho v^2] A_3 &= 0 \end{aligned}$$

Destas equações, para que as componentes A_1, A_2, A_3 não sejam todas nulas, o determinante formado com os coeficientes deve se anular, resultando a equação secular, a qual determina as frequências possíveis.

$$\begin{vmatrix} (C_{11}-C_{44})K_1^2+C_{44}K^2-\rho v^2 & (C_{12}+C_{44})K_1K_2 & (C_{12}+C_{44})K_1K_3 \\ (C_{12}+C_{44})K_1K_2 & (C_{11}-C_{44})K_2^2+C_{44}K^2-\rho v^2 & (C_{12}+C_{44})K_2K_3 \\ (C_{12}+C_{44})K_1K_3 & (C_{12}+C_{44})K_2K_3 & (C_{11}-C_{44})K_3^2+C_{44}K^2-\rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

(V-10)

Escolhendo convenientes direções de propagação e polarização, podemos obter expressões simples relacionando as constantes elásticas à velocidade do som e a densidade do meio. Basta só substituir os valores de $\vec{K}$ e $\vec{A}$ nas equações (V-9)

As direções de propagação que dão as relações mais simples são $\vec{K} = (1,0,0) ; (1,1,0) ; (1,1,1)$

a) Onda Paralela a Direção (1,0,0)

$$\text{Para esta direção } \begin{cases} K_1 = K \\ K_2 = K_3 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_1 = A \\ A_2 = A_3 = 0 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \text{descreve a onda plana longitudinal} \end{array} \right.$$

Neste caso a velocidade do som longitudinal $\bar{e}$ dada pela relação :

$$\rho U_L^2 = C_{11} \quad (V-11)$$

A velocidade do som U_T das ondas planas transversais, de qualquer direção perpendicular a Ox , $\bar{e}$ dada por :

$$\rho U_T^2 = C_{44} \quad (V-12)$$

b) Onda Paralela à Direção (1;1;0)

$$\text{Aqui } \begin{cases} K_1 = K_2 = K/\sqrt{2} \\ K_3 = 0 \end{cases}$$

A onda plana longitudinal tem velocidade U_L dada por :

$$\rho U_L^2 = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2 \quad (V-13)$$

A velocidade U_{T_1} de uma onda plana polarizada paralela a direção Oz $\bar{e}$ dada por :

$$\rho U_{T_1}^2 = C_{44} \quad (V-14)$$

A velocidade U_{T_2} de uma onda plana polarizada perpendicular a direção Oz $\bar{e}$ dada por :

$$\rho U_{T_2}^2 = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (V-15)$$

c) Onda Paralela à Direção (1;1;1)

Para esta direção temos $K_1 = K_2 = K_3 = K/\sqrt{3}$.

A onda plana longitudinal tem velocidade U_L dada por :

$$\rho U_L^2 = (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3 \quad (V-16)$$

A velocidade U_T de qualquer onda plana transversal, para todas as polarizações $\bar{e}$ dada por :

$$U_T^2 = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/3 \quad (V-17)$$

Em todas as outras direções, as ondas não são nem puramente longitudinais e nem puramente transversais, a menos que o material seja elasticamente isotrópico.

V.2.1.B - Cristais Com Simetria Hexagonal

Consideremos agora a propagação de ondas acústicas planas, através de um meio infinito de propriedades elásticas com simetria hexagonal.

Para um cristal com simetria hexagonal, a relação entre os elementos do tensor "stress" simétrico " $\underline{S}$ " e os elementos do tensor "strain" simétrico " $\underline{s}$ " é dada por :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \\ s_5 \\ s_6 \end{pmatrix}$$

onde

$$\begin{cases} S_1 = u_{11} & S_2 = u_{22} & S_3 = u_{33} \\ S_4 = u_{23} + u_{32} & S_5 = u_{31} + u_{13} & S_6 = u_{12} + u_{21} \end{cases}$$

nestas relações (V-18), $u_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}$, onde u_1, u_2, u_3 são componentes de um deslocamento que representa "strain".

Os cinco coeficientes independentes $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$ e C_{44} são as constantes elásticas do cristal.

Agora, levando as soluções de ondas planas nas elastodinâmicas equações do movimento obtidas usando-se os elementos "stress" dados por (V-18), obtemos três equações lineares homogêneas simultâneas nas componentes A_1, A_2, A_3 da amplitude $\tilde{A}$ da onda plana :

$$\begin{aligned} & \left[C_{11}K_1^2 + \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})K_2^2 + C_{44}K_3^2 - \rho v^2 \right] A_1 + \frac{1}{2}(C_{11}+C_{12})K_1K_2A_2 + (C_{13}+C_{44})K_1K_3A_3 = 0 \\ & \frac{1}{2}(C_{11}+C_{12})K_1K_2A_1 + \left[C_{11}K_2^2 + \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})K_1^2 + C_{44}K_3^2 - \rho v^2 \right] A_2 + (C_{13}+C_{44})K_2K_3A_3 = 0 \\ & (C_{13} + C_{44})K_1K_3A_1 + (C_{13} + C_{44})K_2K_3A_2 + \left[C_{33}K_3^2 + C_{44}(K_1^2+K_2^2) - \rho v^2 \right] A_3 = 0 \end{aligned}$$

(V-19)

Daqui, para que, A_1, A_2, A_3 não seja, todos nulos, obtemos a equação secular:

$$\begin{vmatrix} C_{11}K_1^2 + \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})K_2^2 + C_{44}K_3^2 - \rho v^2 & \frac{1}{2}(C_{11}+C_{12})K_1K_2 & (C_{13}+C_{44})K_1K_3 \\ \frac{1}{2}(C_{11}+C_{12})K_1K_2 & C_{11}K_2^2 + \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})K_1^2 + C_{44}K_3^2 - \rho v^2 & (C_{13}+C_{44})K_2K_3 \\ (C_{13}+C_{44})K_1K_3 & (C_{13}+C_{44})K_2K_3 & C_{33}K_3^2 + C_{44}(K_1^2+K_2^2) - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

(V-20)

de onde resultam os valores das frequências permitidas.

Em geral, as três raízes desta equação secular, não se separam em uma longitudinal e duas transversais.

Para certas direções cristalográficas especiais essa separação é possível e então pode-se obter relações entre velocidade do som e constantes elásticas e a densidade do meio, para componentes longitudinais ("compressional") e componentes transversais ("shear") da onda acústica plana.

Para isto, basta somente substituírmos os valores $\vec{K}$ e $\vec{A}$ nas equações (V-19) acima :

a) Onda Paralela a Direção (0;0;1)

$$\text{Para este caso } \begin{cases} K_1 = K_2 = 0 \\ K_3 = K \end{cases}$$

$$\text{Onda longitudinal } \begin{cases} A_1 = A_2 = 0 \\ A_3 = A \end{cases}$$

A velocidade do som para componente longitudinal fica:

$$\rho U_L^2 = C_{33} \quad (V-21)$$

Para uma onda plana polarizada paralelamente a Ox ($A_1=A$, $A_2=A_3=0$) ou paralelamente a Oy ($A_2=A$, $A_1=A_3=0$) ou qualquer direção paralela ao plano XY ($A_1=pA$, $A_2=qA$, $A_3=0$) a velocidade do som para componente transversal é dada por :

$$\rho U_T^2 = C_{44} \quad (V-22)$$

b) Onda Paralela a Direção (0;1;0)

Aqui temos
$$\begin{cases} K_1 = K_3 = 0 \\ K_2 = K \end{cases}$$

Onda longitudinal
$$\begin{cases} A_2 = A \\ A_1 = A_3 = 0 \end{cases}$$

A velocidade do som para onda longitudinal

$$\rho U_L^2 = C_{11} \quad (V-23)$$

Uma onda plana transversal polarizada paralelamente a -
direção Oz ($A_1 = A_2 = 0$ $A_3 = A$) tem velocidade :

$$\rho U_{T_1}^2 = C_{44} \quad (V-24)$$

Outra onda plana transversal polarizada perpendicularmen
te a direção Oz ($A_1 = qA$; $A_2 = pA$; $A_3 = 0$) tem velocidade

$$\rho U_{T_2}^2 = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (V-25)$$

V.2.2 - Obtenção da Velocidade do Som em Função das Constantes de Força

A velocidade do som pode ser dada pela relação simples -
 $U = v/K$, com $K = (K_1^2 + K_2^2 + K_3^2)^{1/2}$ - módulo do vetor de propaga -
ção - muito pequeno, já que o efeito de dispersão está ausente pa
ra ondas cujo comprimento de onda é suficientemente grande, ou se
ja, para valores suficientemente pequenos de K.

V.2.2.A - Cristais Com Simetria Cúbica

Para cristais com simetria cúbica f.c.c. e b.c.c., consideremos as mesmas direções de propagação e polarização : (1;0;0) , (1;1;0) e (1;1;1) de V.2.1.A. Levando em conta valores suficientemente pequenos de K no desenvolvimento de $S_i = \sin(\pi K_i a)$ e $C_i = \cos(\pi K_i a)$, que aparecem nos coeficientes D_{ij} e D'_{ij} , podemos fazer aproximações do tipo :

$$\sin x \approx x$$

$$\cos x \approx 1 - x^2/2!$$

tomando, na série, potências em x , de expoente ≤ 2 .

Da equação secular (V-4), agora podemos obter expressões simples que relacionam a velocidade do som das ondas longitudinais e transversais , para estas direções de simetria escolhidas, com as constantes de força $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \alpha', \beta', \gamma', \epsilon'$ e a densidade do meio ρ .

As frequências das ondas longitudinais e transversais, para as direções de propagação e polarização escolhidas, obtidas a partir da equação secular (V-4) são dadas por :

a) direção : (1;0;0)

$$M\omega_{L100}^2 = D'_{11} \quad (V-26)$$

$$M\omega_{T100}^2 = D_{33} \quad (V-27)$$

b) direção : (1;1;0)

$$M\omega_{L110}^2 = D'_{11} + D'_{12} \quad (V-28)$$

$$M\omega_{T110}^2 = D_{33} \quad (V-29)$$

$$M\omega_{T110}^2(2) = D_{11} - D_{12} \quad (V-30)$$

c) direção : (1;1;1)

$$M\omega_{L111}^2 = D'_{11} + 2D'_{12} \quad (V-31)$$

$$M\omega_{T111}^2 = D_{11} - D_{12} \quad (V-32)$$

A densidade ρ para a rede f.c.c. é $\rho_{fcc} = 4M/a^3$ e para a rede b.c.c. é $\rho_{bcc} = 2M/a^3$.

Considerando, nas expressões (V-26) a (V-32) os valores de K suficientemente pequenos, e os valores da densidade ρ para as redes f.c.c. e b.c.c., acima, obtemos as expressões para as velocidades do som longitudinais e transversais para as diferentes direções de propagação e polarização:

Cristais Cúbicos f.c.c :

a) direção (1;0;0)

$$\rho U_L^2 = \frac{2}{a} (\alpha' + 2\beta' + 6\gamma' + 4\epsilon') \quad (V-33)$$

$$\rho U_T^2 = \frac{1}{a} (\alpha + 6\gamma + 4\epsilon) \quad (V-34)$$

b) direção (1;1;0)

$$\rho U_L^2 = \frac{1}{a} \left(\frac{5}{2} \alpha' + 2\beta' + 15\gamma' + 10\epsilon' \right) \quad (V-35)$$

$$\rho U_{T1}^2 = \frac{1}{a} (\alpha + 6\gamma + 4\epsilon) \quad (V-36)$$

$$\rho U_{T_2}^2 = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{2}\alpha + 2\beta + 3\gamma + 2\varepsilon \right) \quad (V-37)$$

c) direção (1;1;1)

$$\rho U_L^2 = \frac{1}{a} \left(\frac{8}{3}\alpha' + \frac{4}{3}\beta' + 16\gamma' + \frac{32}{3}\varepsilon' \right) \quad (V-38)$$

$$\rho U_T^2 = \frac{1}{a} \left(\frac{2}{3}\alpha + \frac{4}{3}\beta + 4\gamma + \frac{8}{3}\varepsilon \right) \quad (V-39)$$

Cristais Cúbicos b.c.c.

a) direção (1;0;0)

$$\rho U_L^2 = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{3}\alpha' + \beta' + 2\gamma' + \frac{83}{11}\varepsilon' \right) \quad (V-40)$$

$$\rho U_T^2 = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{3}\alpha + \gamma + \frac{19}{11}\varepsilon \right) \quad (V-41)$$

b) direção (1;1;0)

$$\rho U_L^2 = \frac{1}{a} \left(\frac{4}{3}\alpha' + \beta' + 5\gamma' + \frac{140}{11}\varepsilon' \right) \quad (V-42)$$

$$\rho U_T^2 = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{3}\alpha + \gamma + \frac{19}{11}\varepsilon \right) \quad (V-43)$$

$$\rho U_{T_2}^2 = \frac{1}{a} \left(\beta + \gamma + \frac{64}{11}\varepsilon \right) \quad (V-44)$$

c) direção (1;1;1)

$$\rho U_L^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{a} \left(\frac{7}{6}\alpha' + \frac{1}{2}\beta' + 4\gamma' + \frac{197}{22}\varepsilon' \right) \quad (V-45)$$

$$\rho U_T^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{a} \left(\frac{1}{6}\alpha + \frac{1}{2}\beta + \gamma + \frac{83}{22}\varepsilon \right) \quad (V-46)$$

V.2.2.B - Cristais Com Simetria Hexagonal

As frequências das ondas longitudinais e transversais, -

correspondentes aos ramos acústicos e óticos, para os cristais h.c.p., para as direções de propagação e polarização escolhidas (0;0;1) e (0;1;0), podem ser obtidas da equação secular (V-7) e são da forma :

a) direção (0;0;1)

$$M\omega_{L001}^2 = A_{33}' \pm [B_{33}'^* \cdot B_{33}']^{1/2} \quad (V-47)$$

$$M\omega_{T001}^2 = A_{11} \pm [B_{11}'^* \cdot B_{11}']^{1/2} = [A_{22} \pm (B_{22}'^* \cdot B_{22}')^{1/2}] \quad (V-48)$$

b) direção (0;1;0)

$$M\omega_{L010}^2 = A_{22}' \pm [B_{22}'^* \cdot B_{22}']^{1/2} \quad (V-49)$$

$$M\omega_{T010}^{2(1)} = A_{11} \pm [B_{11}'^* \cdot B_{11}']^{1/2} \quad (V-50)$$

$$M\omega_{T010}^{2(2)} = A_{33} \pm [B_{33}'^* \cdot B_{33}']^{1/2} \quad (V-51)$$

Os sinais (-) e (+) correspondem às frequências acústicas e óticas respectivamente.

Considerando, nas expressões de (V-47) a (V-51) os valores de k suficientemente pequenos, para que as mesmas aproximações de V.2.2.A sejam válidas, tomando o valor da densidade ρ que para os cristais h.c.p. é igual a $\rho = 4M/\sqrt{3} a^2 C$, obtemos as expressões para as velocidades do som longitudinais e transversais para as direções de propagação e polarização escolhidas, em função das constantes de força.

a) direção (0;0;1)

$$\rho U_L^2 = \frac{c}{\sqrt{3}a^2} \left\{ \left[\frac{9}{4} \frac{c^2}{a^2} (\beta' + \frac{1}{4} \gamma') \right] + 4\epsilon' \right\} \quad (V-52)$$

$$\rho U_T^2 = \frac{\sqrt{3}c}{2a^2} (\beta + \gamma) \quad (V-53)$$

b) direção (0;1;0)

$$\rho U_L^2 = \frac{1}{2\sqrt{3}c} \left[9\alpha' + 3\beta' + 12\gamma' - \frac{(\beta' - 2\gamma')^2}{\beta' + \gamma'} \right] \quad (V-54)$$

$$\rho U_{T_1}^2 = \frac{\sqrt{3}c}{2a^2} (\beta + \gamma) \quad (V-55)$$

$$\rho U_{T_2}^2 = \frac{1}{2\sqrt{3}c} \left[3\alpha + \frac{9\beta\gamma}{\beta + \gamma} \right] \quad (V-56)$$

V.2.3 - Relação Entre as Constantes de Força e as Constantes Elásticas e Determinação das Frequências de Fonons

V.2.3.A - Cristais f.c.c.

Comparando agora as expressões (V-33) a (V-39) com as expressões (V-11) a (V-17), obtemos para os cristais f.c.c. as seguintes expressões que relacionam as constantes de força com as constantes elásticas e o parâmetro a da rede.

$$aC_{11} = 2\alpha' + 4\beta' + 12\gamma' + 8\epsilon'$$

$$aC_{12} = 3\alpha' + 18\gamma' + 12\epsilon' = 2\alpha - 12\gamma - 8\epsilon \quad (V-57)$$

$$aC_{44} = \alpha + 6\gamma + 4\epsilon$$

e mais uma expressão que relaciona as constantes de força entre si:

$$(\alpha' - \alpha) + 6(\gamma' - \gamma) + 4(\epsilon' - \epsilon) = 4(\beta' - \beta) \quad (V-58)$$

O "bulk" modulus do gás de eletrons fica então dada pela relação :

$$K_e = C_{12} - C_{44} = \frac{3}{2} [(\alpha' - \alpha) + 6(\gamma' - \gamma) + 4(\epsilon' - \epsilon)] \quad (V-59)$$

Por aí, vemos então que se a contribuição do gás de eletrons não for levada em conta, isto é, $\alpha'=\alpha$, $\beta'=\beta$, $\gamma'=\gamma$ e $\epsilon'=\epsilon$, então $K_e = 0$, $C_{12} = C_{44}$ (Relação de Cauchy).

V.2.3.B - Cristais b.c.c.

A relação entre as constantes de força com as constantes elásticas e o parâmetro a da rede, para cristais b.c.c., obtêm-se comparando-se as relações (V-40) a (V-46) com (V-11) a (V-17), o que nos dá :

$$\left. \begin{aligned} aC_{11} &= \frac{2}{3} \alpha' + 2\beta' + 4\gamma' + \frac{166}{11} \epsilon' \\ aC_{12} &= 2\alpha' + 6\gamma' + \frac{164}{11} \epsilon' - \frac{4}{3} \alpha - 4\gamma - \frac{76}{11} \epsilon \\ aC_{44} &= \frac{2}{3} \alpha + 2\gamma + \frac{38}{11} \epsilon \end{aligned} \right\} (V-60)$$

e mais uma expressão relacionando as constantes de força entre si

$$2(\alpha' - \alpha) + 3(\gamma' - \gamma) = 3(\beta' - \beta) + \frac{78}{11} (\epsilon' - \epsilon) \quad (V-61)$$

O "bulk" módulos do gás de eletrons é dado pela expressão

$$K_e = C_{12} - C_{44} = \frac{2}{a} \left[(\alpha' - \alpha) + 3(\gamma' - \gamma) + \frac{57}{11} (\epsilon' - \epsilon) \right] \quad (V-62)$$

Se não se considera a contribuição do gás de elétrons, ou seja, $\alpha' = \alpha$, $\beta' = \beta$, $\gamma' = \gamma$ e $\epsilon' = \epsilon$ então $K_e = 0$ como se devia esperar.

Para a determinação das oito constantes de força α' , β' , γ' , ϵ' , α , β , γ , ϵ , necessárias para a constituição da equação secular (V-4) de onde as frequências de fonons permitidas serão obtidas, usamos as equações (V-57) e (V-58) para rede f.c.c. e as equações (V-60) e (V-61) para rede b.c.c., bastando conhecer tão somente as constantes elásticas dos cristais C_{11} , C_{12} , C_{44} e mais o parâmetro a da rede. Entretanto, quer para rede f.c.c. ou b.c.c. temos acima, somente quatro equações para a determinação de oito incógnitas. Necessitamos então para cada uma dessas redes, mais quatro equações. Para tal usamos mais quatro equações, relacionando as constantes de força, a massa e frequências experimentais conhecidas, em geral, tomadas para o valor de K pertencente ao limite da primeira zona de Brillouin.

Essas quatro relações complementares usadas foram as expressões (V-26) a (V-29).

Com isto, para a determinação do espectro de frequências de fonons, para cristais cúbicos, entramos com os seguintes dados :

$$\left. \begin{array}{l} C_{11} \\ C_{12} \\ C_{44} \end{array} \right\} \text{ constantes elásticas do cristal}$$

a - parâmetro da rede

M - massa

$$\left. \begin{array}{l} \omega_{L100} \\ \omega_{T100} \\ \omega_{L110} \\ \omega_{T110}^{(1)} \end{array} \right\} \text{ frequências experimentais conhecidas, em ge - } \\ \text{ral tomadas para K no limite da primeira zona} \\ \text{de Brillouin}$$

Estes dados permitem determinar as oito constantes de força, com as quais podemos obter a constituição da equação secular - (V-4), de onde se determinam as frequências de fonons permitidas

V.2.3.C - Cristais h.c.p.

Da comparação das expressões (V-52) a (V-56) com as expressões (V-21) a (V-25), obtemos as relações das constantes de força - com as constantes elásticas e os parâmetros $\underline{a}$ e $\underline{c}$ para cristais - h.c.p., elas são :

$$\begin{aligned} C_{33} &= \frac{c}{\sqrt{3} a} \left\{ \left[\frac{9}{4} \frac{c^2}{a^2} (\beta' + \frac{1}{4} \gamma') \right] + 4\epsilon' \right\} \\ C_{44} &= \frac{\sqrt{3} c}{2a^2} (\beta + \gamma) \\ C_{11} &= \frac{1}{2\sqrt{3} c} \left[9\alpha' + 3\beta' + 12\gamma' - \frac{(\beta' - 2\gamma')^2}{\beta' + \gamma'} \right] \\ C_{11} - C_{12} &= \frac{1}{2\sqrt{3} c} \left[6\alpha + \frac{18\beta\gamma}{\beta+\gamma} \right] \\ C_{12} &= \frac{1}{2\sqrt{3} c} \left[9\alpha' + 3\beta' + 12\gamma' - \frac{(\beta' - 2\gamma')^2}{\beta' + \gamma'} - 6\alpha - \frac{18\beta\gamma}{\beta+\gamma} \right] \end{aligned}$$

Sabendo-se que o "bulk modulus" para cristais h.c.p. é dado por $K_e = C_{13} - C_{44}$, e que quando o efeito do gás de elétrons não é computado $K_e = 0$, podemos obter a expressão para C_{13} :

$$C_{13} = \frac{\sqrt{3}c}{2a^2} [3(\beta' + \gamma') - 2(\beta + \gamma)] \quad (V-63)$$

O "bulk modulus" do gás de elétrons, fica então dado pela expressão :

$$K_e = C_{13} - C_{44} = \frac{3\sqrt{3}c}{2a^2} [(\beta' - \beta) + (\gamma' - \gamma)] \quad (V-64)$$

Como esta expressão não contém as constantes de força e e e' a igualdade $e = e'$, não afetará a contribuição do gás de elétrons e tem a vantagem de reduzir o número de constantes de força.

Temos portanto sete constantes de força $\alpha', \beta', \gamma', \alpha, \beta, \gamma, e$ a determinar e dispomos das cinco equações acima (V-63). Necessitamos, portanto de mais duas equações para determinar os valores das constantes de força. As outras duas equações usadas são as relações (V-47) com sinal (-) e (V-51) com sinal positivo, as quais relacionam as constantes de força com as frequências experimentais conhecidas $\omega_{LA(001)}$ e $\omega_{TO(010)}$ respectivamente e mais a massa M e os parâmetros da estrutura h.c.p. a e c . Estas frequências, em geral são tomadas para valores de K pertencendo ao limite da primeira zona de Brillouin.

Com isto, para a determinação do espectro de frequências de fonons para cristais h.c.p., entramos com os seguintes dados :

C_{11}	}	constantes elásticas do cristal
C_{12}		
C_{13}		
C_{33}		
C_{44}		

a	}	parâmetros da estrutura do cristal
c		

M - massa

$\omega_{LA(001)}$	}	frequências experimentais conhecidas, em geral tomadas para valores de K no limite da primeira zona de Brillouin
$\omega_{TO\downarrow(010)}$		

Estes dados permitem determinar as sete constantes de força, com as quais podemos obter a constituição da equação secular - (V-7), com a qual se determinam as frequências de fonons acústicos e óticos permitidos.

CAPÍTULO VI

CÁLCULO DO CALOR ESPECÍFICO E θ DE DEBYE

VI.1 - Cálculo do Calor Específico

Para o cálculo do calor específico C_v , foi usada a fórmula de Einstein :

$$C_v = 3R \int_0^{v_{\max}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} g(v) dv \quad (VI-1)$$

com

$$x = \frac{h\nu}{K_B T} \quad e, \quad (VI-2)$$

R : Constante dos gases perfeitos

h : Constante de Planck

ν : Frequências de fonons

K_B : Constante de Boltzman

T : Temperatura absoluta medida em $^{\circ}K$

$g(\nu)$: Função distribuição de frequências, função normalizada.

Como o espectro de frequências de fonons considerado pelo presente trabalho é um espectro discreto, a expressão (VI-1) acima foi tomada no desenvolvimento em série :

$$C_v \approx \frac{3R}{n} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{\Delta n_i}{\Delta \nu_i} \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \quad \text{com } x_i = \frac{h\nu_i}{K_B T} \quad (VI-3)$$

O intervalo de frequências $0 \longrightarrow \nu_{\max}$ foi dividido em N_0 intervalos fechados a esquerda, de comprimentos iguais 0.1×10^{12} c/s, com o valor ν_i , tomado no ponto médio do i -ési

mo intervalo; Δn_i , o número de freqüências pertencentes ao i -ésimo intervalo e n o número total de freqüências do espectro, que se encontram distribuídas no intervalo $0 \longrightarrow \nu_{\max}$.

A obtenção do espectro de freqüências num total de n freqüências de fonons todas correspondentes a N^3 pontos $K=(K_1, K_2, K_3)$ pertencentes a primeira zona de Brillouin, encontra-se discutida na secção VI-3.

VI.2 - Determinação de Θ de Debye

O cálculo das temperaturas Θ de Debye foi efetuado fazendo-se interpolação da tabela que dá os valores numéricos de $C_V/3R$ como função de Θ_D/T , encontrada no Texto "Thermodynamics" de Gilbert Newton Lewis e Merle Randall¹⁰² e colocada no Apêndice-A do presente trabalho.

Para baixas temperaturas, para cristais cúbicos, a dependência de Θ com a temperatura T , foi levada em conta, usando-se o método semi-analítico, descrito por Jules de Launay^{11,103}, essa dependência é dada por :

$$\Theta^3 = \Theta_0^3 \left[1 - f'(s,t) (T/\Theta_0)^2 \right] \quad (VI.3a)$$

onde :

Θ_0 : valor de Θ calculado a 0^0K (referência 103)

$$\Theta_0^3 = \frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{h}{K} \right)^3 \left(\frac{C_{44}}{\rho} \right)^{3/2} \frac{9}{18 + \sqrt{3}} f(s,t) \quad (VI.3b)$$

com

ρ = densidade

$f(s,t)$ é uma função da anisotropia do cristal e tem o valor igual a unidade quando as constantes elásticas satisfazem a condição de

isotropia dado por $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ e $C_{12} = C_{44}$. A tabela que dá os valores numéricos de $f(s,t)$ encontra-se no Apêndice B.

As variáveis s e t são definidas (J. de Launay, Trabalho não publicado) do seguinte modo :

A. Modelo de força central

$$s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}}, \quad t = 0 \quad (\text{VI.3c})$$

B. Modelo de forças centrais mais o gás de eletrons

$$s = \frac{C_{11} - C_{44}}{C_{12} + C_{44}}, \quad t = \frac{C_{12} - C_{44}}{C_{44}}, \quad t_m = \frac{2s}{1-s} \quad (\text{VI.3d})$$

t_m indica o máximo valor de t .

Os valores de $f'(s,t)$ encontram-se tabelados no Apêndice C.

VI.3 - Divisão da Zona de Brillouin e Obtenção do Espectro de Frequências

VI.3.1 - Cristais f.c.c

A forma da primeira zona de Brillouin, com os símbolos - mostrando os pontos e os eixos de simetria, é dada pela figura - abaixo - Figura (VI-1).

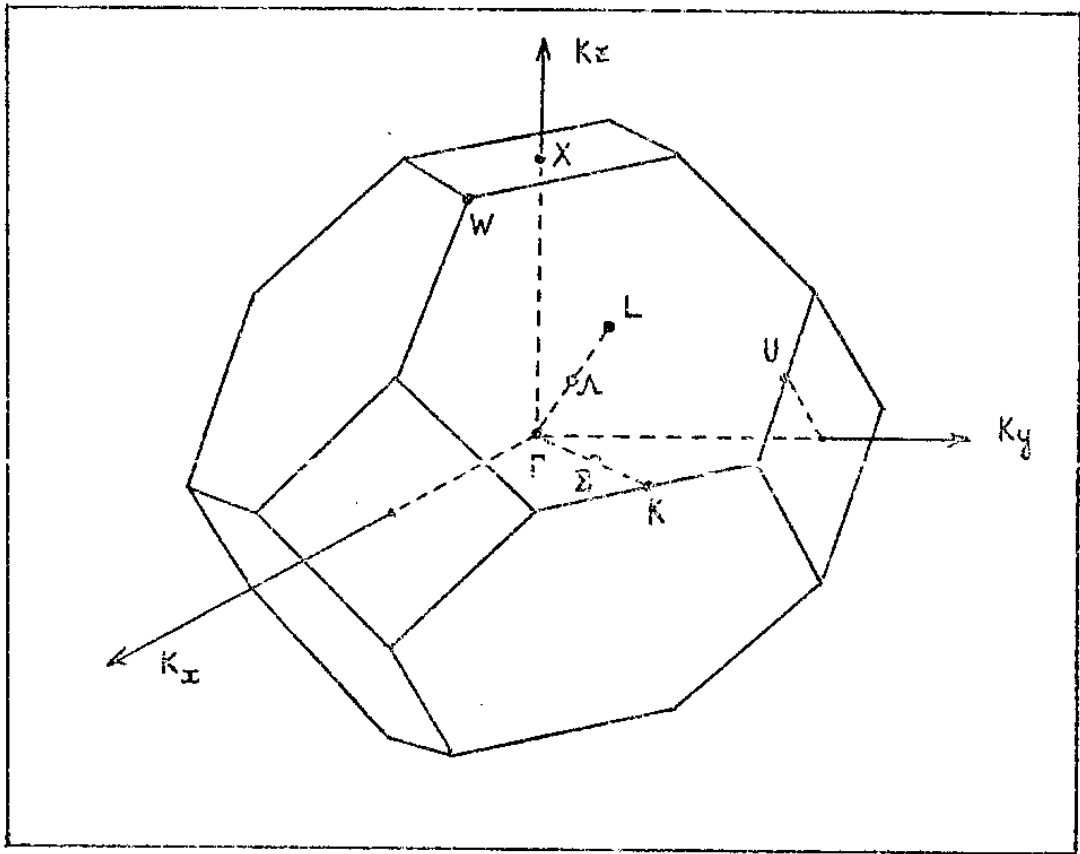


FIG. VI.1 : Primeira zona de Brillouin para redes cúbicas f.c.c.

Os vetores fundamentais da rede recíproca são dados pelas relações :

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a} (-\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3) \quad (VI-4)$$

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_1 - \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{C} = \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}_3) \quad (\text{VI-4})$$

Os pontos da rede recíproca são definidos pelo vetor

$$\vec{K} = h \vec{A} + k \vec{B} + l \vec{C} \quad \text{com } h, k, l : \text{números inteiros} \quad (\text{VI-5})$$

Na base triortonormal $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ o vetor $\vec{K}$ é dado pela expressão :

$$\begin{aligned} \vec{K} &= \frac{2\pi}{a} [(-h + k + l)\vec{e}_1 + (h - k + l)\vec{e}_2 + (h + k - l)\vec{e}_3] \\ \vec{K} &= K_1 \vec{e}_1 + K_2 \vec{e}_2 + K_3 \vec{e}_3 \end{aligned} \quad (\text{VI-6})$$

onde

$$K_1 = \frac{2\pi}{a} (-h + k + l)$$

$$K_2 = \frac{2\pi}{a} (h - k + l)$$

$$K_3 = \frac{2\pi}{a} (h + k - l)$$

Assim as coordenadas dos pontos de simetria mostrados na figura (VI-1), são como segue :

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{2\pi}{a} \left[0; 0; 1 \right] \\ L &= \frac{2\pi}{a} \left[\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right] \\ W &= \frac{2\pi}{a} \left[\frac{1}{2}; 0; 1 \right] \\ G &= \frac{2\pi}{a} \left[\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; 0 \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI-7})$$

Os cristais f.c.c estudados por este trabalho, tem o grupo espacial do espaço recíproco, do tipo $Im\ 3m$. A tabela "International Tables for X-Ray Crystallography" editada por "Kynoch Press"

nos dá informações de que, para estes cristais, a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, corresponde a fração $1/48$ da zona. Esta parte irredutível é mostrada na figura (VI-2) abaixo. Todos os pontos, definidos por $\vec{k}$ pertencentes a esta parte irredutível são independentes, daí os pontos pertencentes a outras partes da zona podem ser obtidos a partir dos da parte irredutível, por operações de simetria.

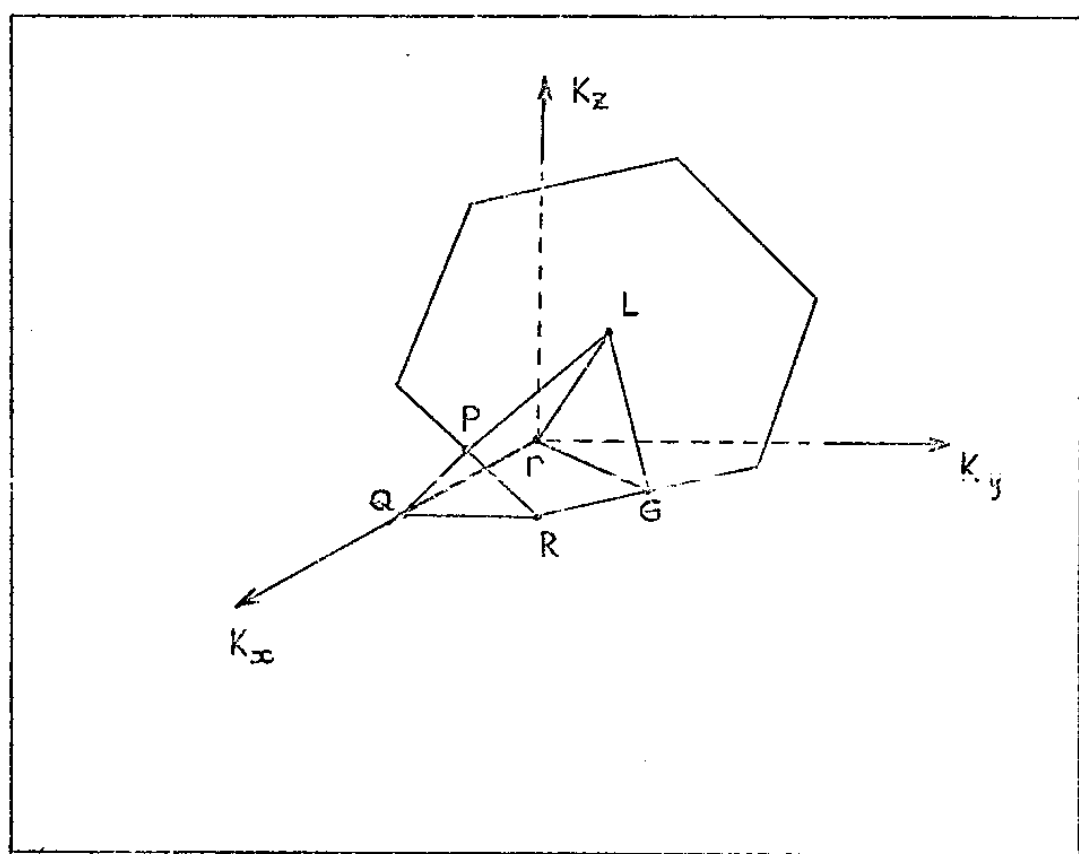


FIG. VI.2 : Parte irredutível da primeira zona de Brillouin para redes cúbicas f.c.c.

Considerando a figura (VI-2) acima, temos :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0) = \frac{2\pi}{aN} (0, 0, 0)$$

$$L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{2\pi}{aN} \left(\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right) \quad (\text{VI-8})$$

$$G = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) = \frac{2\pi}{aN} \left(\frac{3N}{4}, \frac{3N}{4}, 0\right)$$

$$P = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) = \frac{2\pi}{aN} \left(N, \frac{5N}{2}, \frac{5N}{2}\right)$$

$$Q = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0) = \frac{2\pi}{aN} (N, 0, 0) \quad (VI-8)$$

$$R = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right) = \frac{2\pi}{aN} \left(N, \frac{N}{2}, 0\right)$$

Considerando um ponto K qualquer de coordenadas :

$$K = \frac{2\pi}{aN} (n_x, n_y, n_z) \quad (VI-9)$$

obtemos para os planos que limitam a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, as equações :

$$\left. \begin{aligned} \text{Plano } (\Gamma \text{ G R Q}) : n_z &= 0 \\ \text{Plano } (\Gamma \text{ L P Q}) : n_y &= n_z \\ \text{Plano } (\Gamma \text{ L G -}) : n_x &= n_y \\ \text{Plano } (P \text{ Q R -}) : n_x &= N \\ \text{Plano } (P \text{ R L G}) : n_x + n_y + n_z &= \frac{3N}{2} \end{aligned} \right\} \quad (VI-10)$$

Assim para que um ponto $K = \frac{2\pi}{aN} (n_x, n_y, n_z)$ pertença a esta parte irredutível da primeira zona de Brillouin é preciso que os números n_x, n_y, n_z , satisfaçam as seguintes regras de seleção :

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq n_z \leq n_y \leq n_x \leq N, \text{ e} \\ n_x + n_y + n_z \leq \frac{3N}{2} \\ n_x = N (-h + k + l) \\ n_y = N (h - k + l) \\ n_z = N (h + k - l) \end{aligned} \right\} \quad (VI-11)$$

De N, número inteiro, conclui-se que n_x, n_y, n_z devem ser

números inteiros, já que h , k , l devem ser inteiros também (V-2.2).

Pelas relações acima podemos ainda observar que :

$$Nl = (n_x + n_y)/2$$

$$Nh = (n_y + n_z)/2$$

$$Nk = (n_x + n_z)/2$$

Daí podemos inferir imediatamente que os números n_x , n_y , n_z terão que ser ou todos pares ou todos ímpares, o que naturalmente deverá constar nas regras de seleção (VI-11) acima.

Os contornos da primeira zona de Brillouin ficam definidos pelas relações :

$$\left. \begin{aligned} n_x &= \pm N \\ n_y &= \pm N \\ n_z &= \pm N \\ n_x \pm n_y \pm n_z &= \pm \frac{3N}{2} \end{aligned} \right\} \quad (VI-12)$$

VI.3.2 - Cristais b.c.c

A forma da primeira zona de Brillouin para cristais b.c.c bem como os pontos e eixos de simetria são mostrados na figura (VI-3) abaixo.

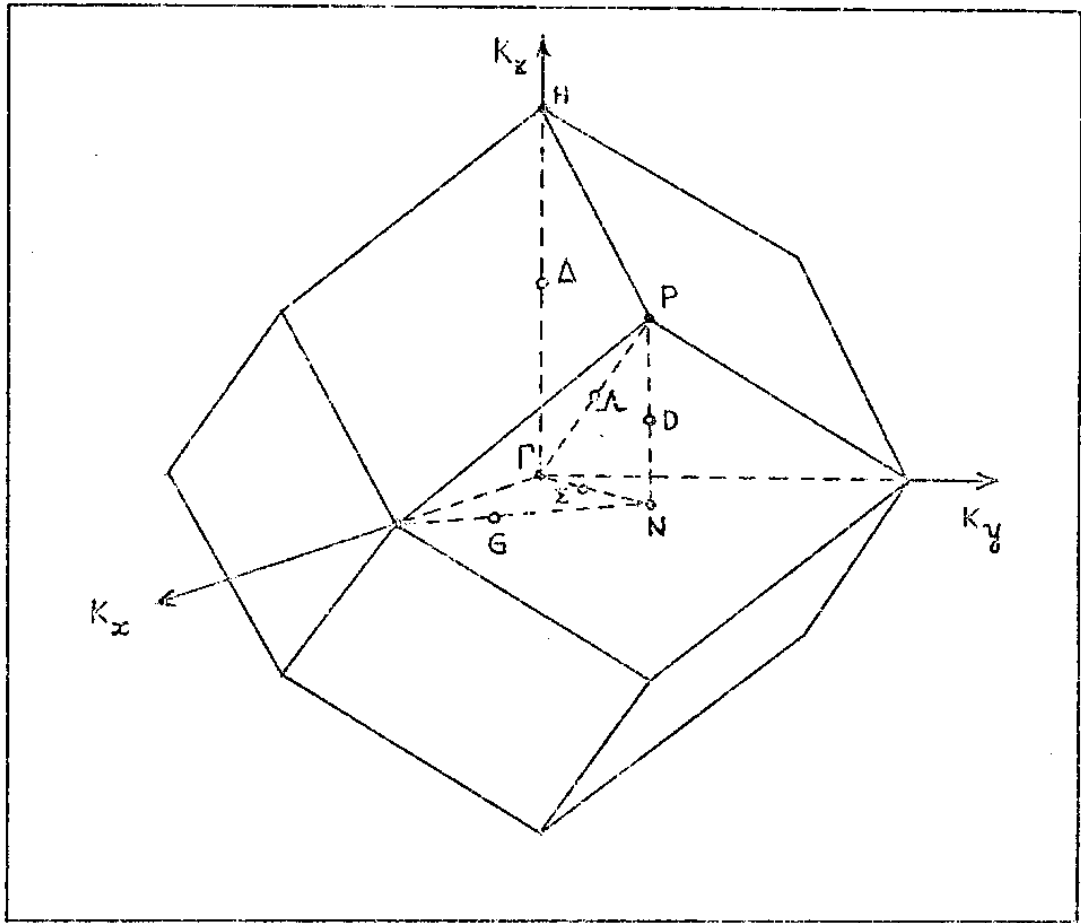


FIG. VI.3 : Primeira zona de Brillouin para redes cúbicas b.c.c.

Os vetores fundamentais da rede recíproca são dados pelas relações :

$$\left. \begin{aligned} \vec{A} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_2 + \vec{e}_3) \\ \vec{B} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_1 + \vec{e}_3) \\ \vec{C} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_1 + \vec{e}_2) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI-13})$$

Os pontos da rede recíproca são definidos pelo vetor :

$$\vec{K} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad \text{com } h, k, l \text{ inteiros} \quad (\text{VI-14})$$

Expresso na base triortonormal $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ o vetor $\vec{K}$ é dado por :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left[(k + \ell)\vec{e}_1 + (h + \ell)\vec{e}_2 + (h + k)\vec{e}_3 \right] \quad (\text{VI-15})$$

$$\vec{k} = K_1\vec{e}_1 + K_2\vec{e}_2 + K_3\vec{e}_3$$

onde :

$$K_1 = \frac{2\pi}{a} (k + \ell)$$

$$K_2 = \frac{2\pi}{a} (h + \ell)$$

$$K_3 = \frac{2\pi}{a} (h + k)$$

Assim, as coordenadas dos pontos de simetria mostrados na figura (VI-3) são dadas por :

$$\left. \begin{aligned} H &= \frac{2\pi}{a} (0; 0; 1) \\ N &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \\ P &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI-16})$$

O grupo espacial do espaço recíproco, para os cristais - b.c.c estudados é do tipo $Fm\ 3m$. Pela tabela "International Tables for X-Ray Crystallography" sabemos que a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, para estes cristais, corresponde a uma - fração da zona de 1/48.

Esta parte irredutível é mostrada na figura (VI-4) abaixo. Todos os pontos, definidos pelo vetor $\vec{k}$, que pertencem a esta parte irredutível são independentes e os pontos de outras partes da zona são obtidos a partir dos pontos independentes da parte irredutível através de operações de simetria do grupo considerado.

M 0 1 0
0 1 0

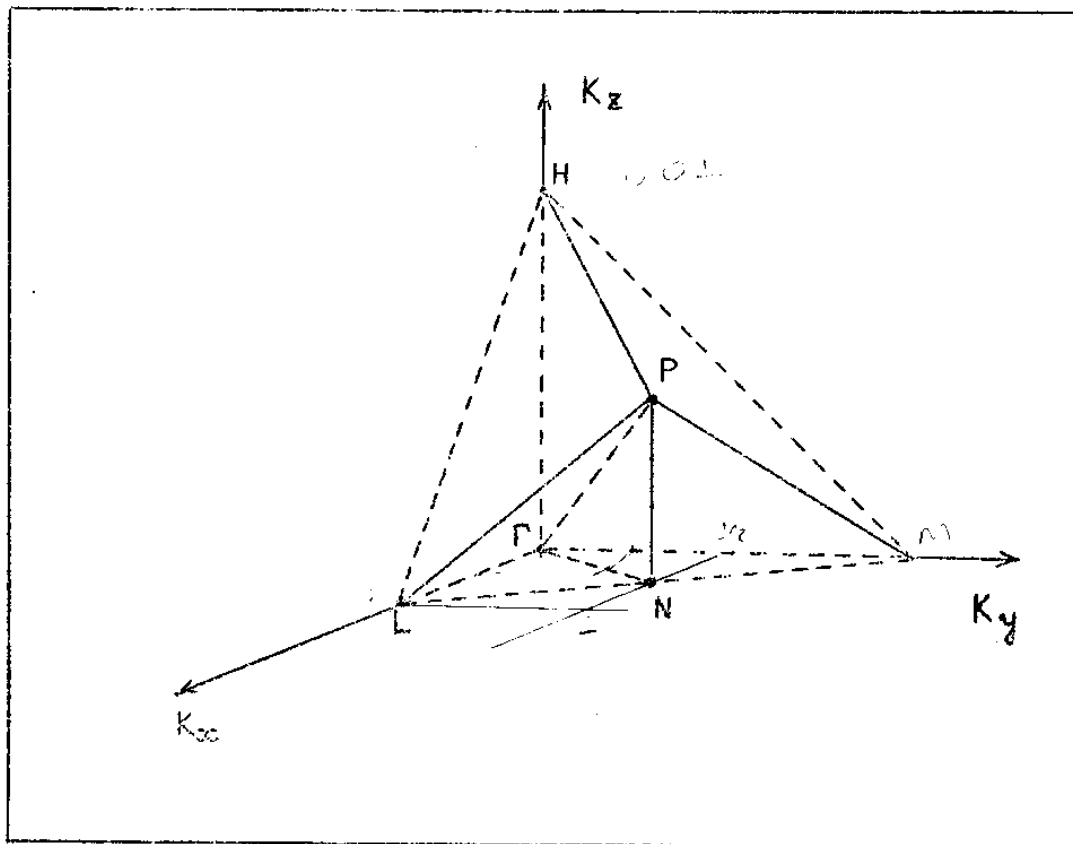


FIG. VI.4 : Função irreduzível da primeira zona de Brillouin para redes cúbicas b.c.c.

Levando em conta a figura (VI-4) acima, temos :

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= \frac{2\pi}{a} (0; 0; 0) = \frac{2\pi}{aN} (0; 0; 0) \\ H &= \frac{2\pi}{a} (0; 0; 1) = \frac{2\pi}{aN} (0; 0; N) \\ L &= \frac{2\pi}{a} (1; 0; 0) = \frac{2\pi}{aN} (N; 0; 0) \\ N &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0\right) = \frac{2\pi}{aN} \left(\frac{N}{2}; \frac{N}{2}; 0\right) \\ P &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right) = \frac{2\pi}{aN} \left(\frac{N}{2}; \frac{N}{2}; \frac{N}{2}\right) \end{aligned} \right\} \quad (VI-17)$$

Sendo um ponto K , qualquer de coordenadas :

$$K = \frac{2\pi}{aN} (n_x, n_y, n_z) = (K_1, K_2, K_3) \quad (VI-18)$$

os planos que limitam a parte irredutível da primeira zona de Brillouin são dados pelas equações :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Plano } (\Gamma \text{ L P}) : n_y = n_z \\ \text{Plano } (\Gamma \text{ P N}) : n_x = n_y \\ \text{Plano } (\Gamma \text{ L N}) : n_z = 0 \\ \text{Plano } (\text{L P N}) : n_x + n_y = N \end{array} \right\} \quad (\text{VI-19})$$

Assim sendo para que o ponto $K = \frac{2\pi}{aN} (n_x, n_y, n_z)$ pertença a esta parte irredutível da primeira zona de Brillouin é preciso que os números n_x, n_y, n_z satisfaçam as seguintes regras de seleção :

$$\left. \begin{array}{l} 0 \leq n_z \leq n_y \leq n_x \leq N \\ n_x + n_y \leq N \\ n_x = N(k + \ell) \\ n_y = N(h + \ell) \\ n_z = N(h + k) \\ n_x + n_y + n_z = 2N(h + k + \ell) = \text{número par} \end{array} \right\} \quad (\text{VI-20})$$

Como N, k, h, ℓ são números inteiros, n_x, n_y, n_z também devem ser números inteiros.

Os contornos da primeira zona de Brillouin são definidos pelas relações :

$$\left. \begin{array}{l} n_x = \pm N \\ n_y = \pm N \\ n_z = \pm N \\ n_x + n_y = \pm N \\ n_y + n_z = \pm N \\ n_x + n_z = \pm N \end{array} \right\} \quad (\text{VI-21})$$

VI.3.3 - Cristais h.c.p

Para os cristais h.c.p, a forma da primeira zona de Brillouin, juntamente com os pontos e eixos de simetria, são exibidos na figura (VI-5) abaixo .

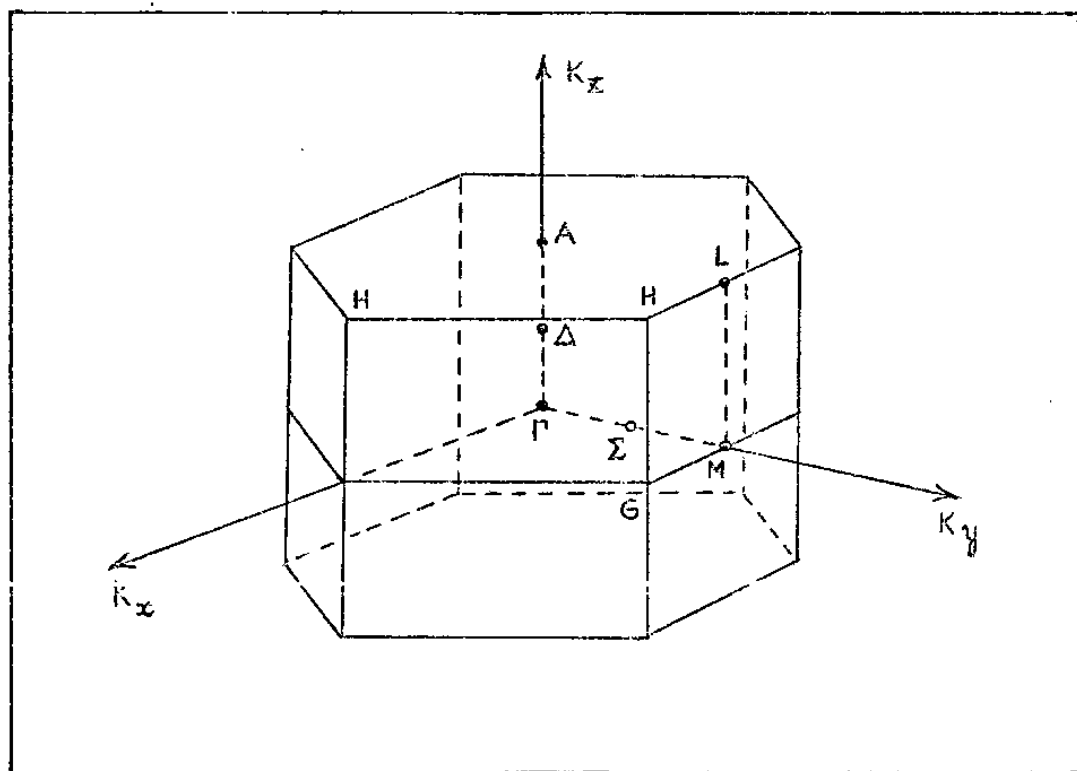


FIG. VI.5 : Primeira zona de Brillouin para a estrutura h.c.p.

Os vetores fundamentais do espaço recíproco são expressos pelas relações :

$$\left. \begin{aligned} \vec{A} &= \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{e}_2) \\ \vec{B} &= \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \vec{e}_2 \\ \vec{C} &= \frac{2\pi}{c} \vec{e}_3 \end{aligned} \right\} \quad (VI-22)$$

Para a estrutura h.c.p o vetor $\vec{K}$ que define um ponto K do espaço recíproco é dado por :

$$\vec{K} = h \vec{A} + k \vec{B} + l \vec{C} \quad \text{com } h, k, l \text{ inteiros} \quad (\text{VI-23})$$

Se expressarmos $\vec{K}$ na base triortonormal ($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) vamos ter :

$$\vec{K} = 2\pi \left[\frac{h}{a} \vec{e}_1 + \frac{h + 2k}{\sqrt{3} a} \vec{e}_2 + \frac{l}{c} \vec{e}_3 \right] \quad (\text{VI-24})$$

$$\vec{K} = K_1 \vec{e}_1 + K_2 \vec{e}_2 + K_3 \vec{e}_3$$

Os pontos de simetria com coordenadas positivas são os que seguem :

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= 2\pi (0; 0; 0) \\ A &= 2\pi (0; 0; \frac{1}{2c}) \\ M &= 2\pi (0; \frac{1}{\sqrt{3}a}; 0) \\ L &= 2\pi (0; \frac{1}{\sqrt{3}a}; \frac{1}{2c}) \\ G &= 2\pi (\frac{1}{3a}; \frac{1}{\sqrt{3}a}; 0) \\ H &= 2\pi (\frac{1}{3a}; \frac{1}{\sqrt{3}a}; \frac{1}{2c}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI-25})$$

O grupo espacial do espaço recíproco dos cristais estudados por este trabalho é do tipo D_{6h}^1 . A tabela "International Tables for X-Ray Crystallography" nos dá informações de que a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, para estes cristais, corresponde a uma fração de 1/24 da zona e é mostrada na figura (VI-6) abaixo.

Os pontos pertencentes a outras partes da primeira zona de Brillouin são obtidos a partir daqueles da parte irredu

tível, através das operações de simetria do grupo espacial considerado.

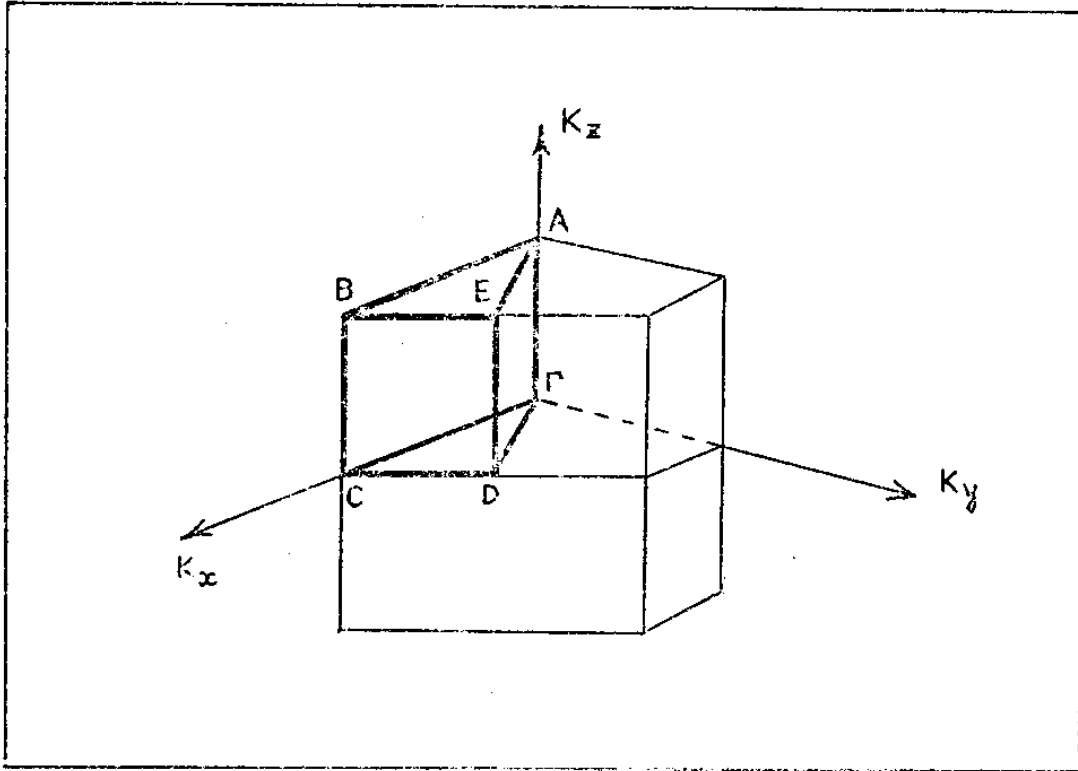


FIG. VI.6 : Parte irredutível da primeira zona de Brillouin para a estrutura h.c.p.

Pela figura (VI-6) temos :

$$\left. \begin{aligned}
 \Gamma &= 2\pi (0 ; 0 ; 0) = \frac{2\pi}{N} (0 ; 0 ; 0) \\
 A &= 2\pi (0 ; 0 ; \frac{1}{2c}) = \frac{2\pi}{N} (0 ; 0 ; \frac{N}{2c}) \\
 B &= 2\pi (\frac{2}{3a} ; 0 ; \frac{1}{2c}) = \frac{2\pi}{N} (\frac{2N}{3a} ; 0 ; \frac{N}{2c}) \\
 C &= 2\pi (\frac{2}{3a} ; 0 ; 0) = \frac{2\pi}{N} (\frac{2N}{3a} ; 0 ; 0) \\
 D &= 2\pi (\frac{1}{2a} ; \frac{1}{2\sqrt{3}a} ; 0) = \frac{2\pi}{N} (\frac{N}{2a} ; \frac{N}{2\sqrt{3}a} ; 0) \\
 E &= 2\pi (\frac{1}{2a} ; \frac{1}{2\sqrt{3}a} ; \frac{1}{2c}) = \frac{2\pi}{N} (\frac{N}{2a} ; \frac{N}{2\sqrt{3}a} ; \frac{N}{2c})
 \end{aligned} \right\} \quad (VI-26)$$

Chamando de K um ponto qualquer de coordenadas

$$K = \frac{2\pi}{N} \left(\frac{n_x}{a}, \frac{n_y}{\sqrt{3}a}, \frac{n_z}{c} \right) \quad (\text{VI-27})$$

os planos que limitam a parte irredutível da primeira zona de Brillouin ficam dados pelas equações :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Plano } (\Gamma A B C) : n_y = 0 \\ \text{Plano } (A B E) : n_z = \frac{N}{2} \\ \text{Plano } (\Gamma C D) : n_z = 0 \\ \text{Plano } (\Gamma A E D) : n_x = n_y \\ \text{Plano } (B C D E) : n_x + \frac{n_y}{3} = \frac{2N}{3} \end{array} \right\} \quad (\text{VI-28})$$

Assim sendo para que um ponto $K = \frac{2\pi}{N} \left(\frac{n_x}{a}, \frac{n_y}{\sqrt{3}a}, \frac{n_z}{c} \right)$ perten

ça à parte irredutível da primeira zona de Brillouin é preciso - que os números n_x, n_y, n_z satisfaçam as seguintes regras de seleção :

$$\left. \begin{array}{ll} 0 \leq n_z \leq \frac{N}{2} & (1) \\ 0 \leq n_y & (2) \\ n_y \leq n_x \leq \frac{2N}{3} - \frac{n_y}{3} & (3) \end{array} \right\} \quad (\text{VI-29})$$

onde

$$\begin{array}{l} n_x = h \\ n_y = h + 2k \\ n_z = l \end{array}$$

Como h, k, l devem ser números inteiros, então n_x, n_y, n_z também devem ser números inteiros. Mais uma relação para n_x e n_y dada por : $n_x - n_y = \text{número par}$ (4).

Os contornos da primeira zona de Brillouin são definidos pelas relações :

$$\left. \begin{aligned} n_x &= \pm \frac{2N}{3} \\ n_y &= \pm N \\ n_z &= \pm \frac{N}{2} \\ n_x \pm \frac{n_y}{3} &= \pm \frac{2N}{3} \end{aligned} \right\} \quad (VI-30)$$

VI.3.4 - Obtenção do Espectro de Frequências

Para obtenção do espectro de frequências, que entra no conto da determinação do calor específico, nós consideramos o conjunto de frequências que são determinadas pelas equações seculares (V-4) para cristais cúbicos e (V-7) para cristais h.c.p., associado a um total de N^3 pontos $K = (K_1, K_2, K_3)$ pertencentes a primeira zona de Brillouin e que são definidos por N^3 vetores $\vec{K} = K_1 \vec{e}_1 + K_2 \vec{e}_2 + K_3 \vec{e}_3 = h \vec{A} + k \vec{B} + l \vec{C}$, caracterizando N^3 direções de propagação.

A equação secular (V-4) nos permite assegurar que para cristais cúbicos f.c.c e b.c.c com um átomo por cela unitária, a um total de N^3 pontos do espaço recíproco $K = (K_1, K_2, K_3)$ vamos ter um total de $\eta = 3N^3$ frequências de fonons acústicos, N^3 longitudinais e $2N^3$ transversais, incluindo-se a origem.

Pela equação secular (V-7), para cristais h.c.p, que tem 2 átomos por cela unitária, a um total de N^3 pontos $K = (K_1, K_2, K_3)$ vamos ter um conjunto de $\eta = 6N^3$ frequências de fonons, N^3 longitudinais acústicos, N^3 longitudinais óticos, $2N^3$ transversais acústicos e $2N^3$ transversais óticos, incluindo-se a origem.

A rigor, então, as equações seculares (V-4) e (V-7), seriam resolvidas N^3 vezes, correspondentes a N^3 pontos $K = (K_1, K_2, K_3)$, mas consideradas as propriedades de simetria dos cristais, para um total de N^3 , basta resolvermos a equação secular apenas um número N_i de vezes, correspondentes a um número N_i de pontos não equivalentes, pertencentes a parte irredutível da primeira zona de Brillouin.

Uma vez obtidos esses N_i pontos fundamentais, os demais pontos equivalentes serão considerados, levando-se em conta, por considerações de simetria, os pesos estatísticos com que cada um dos N_i pontos comparece na primeira zona de Brillouin.

Esses pesos nos dão conta do número de posições equivalentes a uma determinada posição $K = (K_1, K_2, K_3)$, e são fornecidos pela "International Tables for X-Ray Crystallography" editada pela "Kynoch Press", necessitando-se apenas saber o tipo de grupo espacial do espaço recíproco do cristal considerado.

Os números correspondentes aos pesos, atribuídos como acima mencionado, dos pontos K que jazem nas faces, arestas ou vértices da primeira zona de Brillouin, devem ser divididos por um fator apropriado dependendo do número de poliedros iguais ao da primeira zona, tendo em comum o ponto considerado, necessários para preencher todo espaço ao redor do ponto.

A soma de todos os pesos, assim associados a cada um dos N_i pontos K , pertencentes a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, dá o total de N^3 .

O número N_i de pontos não equivalentes depende de N e esses pontos são obtidos, levando-se em conta as regras de seleção (VI-11), (VI-20), (VI-29) do item anterior.

Assim sendo a primeira zona de Brillouin, fica dividida

em N^3 partes correspondentes aos N^3 pontos K, produzindo um total de $3N^3$ freqüências de fonon para cristais cúbicos, com um átomo - por cela unitária, e $6N^3$ para h.c.p que tem 2 átomos por cela unitária e N pode ser um número inteiro qualquer, e é óbvio que quanto maior N mais acurado será o valor calculado de C_v .

Para os cristais f.c.c o número N tomado, no presente trabalho, foi de 20, dando um total de $\eta = 24.000$ freqüências. Para os cristais b.c.c foi tomado $N = 10$ dando $\eta = 3000$ freqüências e para os cristais h.c.p $N = 10$ dando um total de $\eta = 6000$ freqüências de fonons.

A seguir, nas tabelas (VI-1), (VI-2) e (VI-3) daremos os N pontos não equivalentes pertencentes a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus respectivos pesos, para os cristais f.c.c, b.c.c e h.c.p estudados, tomando-se $N = 10$.

TABELA (VI-1) : Ni = 48 pontos, incluindo-se a origem, não equivalentes, pertencentes a parte irredutível da - primeira zona de Brillouin, com seus respectivos pesos estatísticos, para cristais f.c.c , com $N = 10$.

Ni	n_x	n_y	n_z	peso= p_i
1	10	4	0	12
2	10	2	2	12
3	10	2	0	12
4	10	0	0	3
5	9	5	1	24
6	9	3	3	12
7	9	3	1	48
8	9	1	1	24
9	8	6	0	24
10	8	4	2	48
11	8	4	0	24
12	8	2	2	24
13	8	2	0	24
14	8	0	0	6
15	7	7	1	12
16	7	5	3	24
17	7	5	1	48
18	7	3	3	24
19	7	3	1	48
20	7	1	1	24
21	6	6	2	24
22	6	6	0	12
23	6	4	4	24
24	6	4	2	48
25	6	4	0	24
26	6	2	2	24
27	6	2	0	24
28	6	0	0	6
29	5	5	5	4
30	5	5	3	24

TABELA (VI-1) - Cont.

Ni	n_x	n_y	n_z	peso= p_i
31	5	5	1	24
32	5	3	3	24
33	5	3	1	48
34	5	1	1	24
35	4	4	4	8
36	4	4	2	24
37	4	4	0	12
38	4	2	2	24
39	4	2	0	24
40	4	0	0	6
41	3	3	3	8
42	3	3	1	24
43	3	1	1	24
44	2	2	2	8
45	2	2	0	12
46	2	0	0	6
47	1	1	1	8
48	0	0	0	1

$$\sum_{i=1}^{48} p_i = N^3 = 1000$$

TABELA (VI-2) : Ni = 47 pontos, incluindo-se a origem, não equivalentes, pertencentes a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus respectivos pesos estatísticos, para cristais b.c.c, com $N = 10$

Ni	n_x	n_y	n_z	peso= p_i
1	10	0	0	1
2	9	1	0	12
3	8	2	2	8
4	8	2	0	12
5	8	1	1	24
6	8	0	0	6
7	7	3	2	24
8	7	3	0	12
9	7	2	1	48
10	7	1	0	24
11	6	4	4	8
12	6	4	2	24
13	6	4	0	12
14	6	3	3	24
15	6	3	1	48
16	6	2	2	24
17	6	2	0	24
18	6	1	1	24
19	6	0	0	6
20	5	5	4	12
21	5	5	2	12
22	5	5	0	6
23	5	4	3	48
24	5	4	1	48
25	5	3	0	24
26	5	3	2	48
27	5	2	1	48
28	5	1	0	24
29	4	4	4	8

TABELA (VI-2) : Cont.

Ni	n_x	n_y	n_z	peso= p_i
30	4	4	2	24
31	4	4	0	12
32	4	3	3	24
33	4	3	1	48
34	4	2	2	24
35	4	2	0	24
36	4	1	1	24
37	4	0	0	6
38	3	3	2	24
39	3	3	0	12
40	3	2	1	48
41	3	1	0	24
42	2	2	2	8
43	2	2	0	12
44	2	1	1	24
45	2	0	0	6
46	1	1	0	12
47	0	0	0	1

$$\sum_{i=1}^{47} p_i = N^3 = 1000$$

TABELA (VI-3) : Ni = 84 pontos, incluindo-se a origem, não equivalentes, pertencentes a parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus respectivos pesos estatísticos, para cristais h.c.p , com $N = 10$.

Ni	n_x	n_y	n_z	peso= p_i
1	6	2	5	6
2	6	2	4	12
3	6	2	3	12
4	6	2	2	12
5	6	2	1	12
6	6	2	0	6
7	6	0	5	6
8	6	0	4	12
9	6	0	3	12
10	6	0	2	12
11	6	0	1	12
12	6	0	0	6
13	5	5	5	3
14	5	5	4	6
15	5	5	3	6
16	5	5	2	6
17	5	5	1	6
18	5	5	0	3
19	5	3	5	12
20	5	3	4	24
21	5	3	3	24
22	5	3	2	24
23	5	3	1	24
24	5	3	0	12
25	5	1	5	12
26	5	1	4	24
27	5	1	3	24
28	5	1	2	24
29	5	1	1	24
30	5	1	0	12

TABELA (VI-3) : Cont.

Ni	n_x	n_y	n_z	peso= p_i
31	4	4	5	6
32	4	4	4	12
33	4	4	3	12
34	4	4	2	12
35	4	4	1	12
36	4	4	0	6
37	4	2	5	12
38	4	2	4	24
39	4	2	3	24
40	4	2	2	24
41	4	2	1	24
42	4	2	0	12
43	4	0	5	6
44	4	0	4	12
45	4	0	3	12
46	4	0	2	12
47	4	0	1	12
48	4	0	0	6
49	3	3	5	6
50	3	3	4	12
51	3	3	3	12
52	3	3	2	12
53	3	3	1	12
54	3	3	0	6
55	3	1	5	12
56	3	1	4	24
57	3	1	3	24
58	3	1	2	24
59	3	1	1	24
60	3	1	0	12
61	2	2	5	6
62	2	2	4	12
63	2	2	3	12

TABELA (VI-3) : Cont.

Ni	n_x	n_y	n_z	peso= p_i
64	2	2	2	12
65	2	2	1	12
66	2	2	0	6
67	2	0	5	6
68	2	0	4	12
69	2	0	3	12
70	2	0	2	12
71	2	0	1	12
72	2	0	0	6
73	1	1	5	6
74	1	1	4	12
75	1	1	3	12
76	1	1	2	12
77	1	1	1	12
78	1	1	0	6
79	0	0	5	1
80	0	0	4	2
81	0	0	3	2
82	0	0	2	2
83	0	0	1	2
84	0	0	0	1

$$\sum_{i=1}^{84} p_i = N^3 = 1000$$

CAPÍTULO VII

CÁLCULOS NUMÉRICOS

No presente trabalho foram estudadas propriedades vibracionais e algumas propriedades térmicas de 23 metais : 8 metais f.c.c - Cobre, Níquel, Prata, Alumínio, Paládio, Chumbo, Platina, Tório - ; 8 metais b.c.c - Lítio, Sódio, Potássio, Rubídio, α -Ferro, Tungstênio, Molibdênio, Crômio -; 7 metais h.c.p. - Magnésio, Têrbio, Hôlmio, Zircônio, Escândio, Ítrio, Tálho.

Foram determinadas curvas de dispersão ao longo das principais direções de simetria $[\zeta, 0, 0]$, $[\zeta, \zeta, 0]$ e $[\zeta, \zeta, \zeta]$ para os metais cúbicos f.c.c e b.c.c, e, $[0, 0, 0, \zeta]$, $[0, \zeta, \zeta, 0]$ para os metais de estrutura h.c.p.

O cálculo das frequências de fonons já foi explanado no Capítulo V e os valores numéricos dos dados : constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{44} ; parâmetro da rede a ; massa atômica M ; frequências experimentais em geral tomadas para $\vec{K}$ no limite da primeira zona de Brillouin ω_{L100} , ω_{T100} , ω_{L110} , $\omega_{T110}^{(1)}$, para os metais cúbicos encontram-se relacionados nas tabelas VII-1, VII-2, enquanto que os dados para os metais h.c.p : constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} ; parâmetros da rede a e c ; massa atômica M , frequências experimentais em geral, também tomada para valores de $\vec{K}$ no limite da primeira zona de Brillouin $\omega_{LA(0001)}$, $\omega_{TO(01\bar{1}0)}$ encontram-se relacionados na tabela VII-3. As referências correspondentes à literatura de onde foram retirados estes dados encontram-se indicadas nas respectivas tabelas.

Tivemos o cuidado de tomar os valores das constantes elásticas, das frequências experimentais e dos parâmetros da rede, para cada metal, na mesma temperatura ou quando isto não foi pos-

sível, com uma ligeira diferença de temperatura para alguns dos dados.

Os valores das constantes de força $\alpha', \beta', \gamma', \epsilon', \alpha, \beta, \gamma, \epsilon$, calculados teoricamente, necessários para a determinação das frequências de fonons, a partir de V.7, encontram-se relacionados nas tabelas VII-4, VII-5 e VII-6, para os metais f.c.c, b.c.c h.c.p, respectivamente.

O cálculo do calor específico foi feito com base num espectro discreto de frequências, num total de η frequências de fonons com $\eta = 3N^3 = 24000$ frequências para os metais f.c.c., $\eta = 3N^3 = 3000$ frequências para os metais b.c.c. e $\eta = 6N^3 = 6000$ frequências para os metais h.c.p.

Para a determinação do espectro de frequências a primeira zona de Brillouin foi dividida em N^3 celas miniaturas e as frequências foram calculadas para o ponto central de cada cela. Todos os cálculos necessários para a obtenção desse espectro de frequências, da divisão da primeira zona de Brillouin, dos calores específicos e temperaturas θ de Debye encontram-se, em detalhes, já assinalados no Capítulo VI.

Para comparação dos valores dos calores específicos calculados teoricamente com os valores experimentais foram descontadas destes últimos as contribuições eletrônicas dadas por γT , com γ : coeficiente de calor específico eletrônico.

Os valores experimentais de $\theta(T)$, comparados com os valores teóricos, foram obtidos a partir dos calores específicos $(C_v - \gamma T)$, por interpolação numérica, na tabela A.5-1 de Pitzer e Brewer, ¹⁰² já mencionado no Capítulo VI deste trabalho.

Para alguns metais f.c.c como Cobre, Níquel, Prata, Alumínio e Paládio foram determinadas as curvas distribuição de fre -

quências $g(\nu)$, normalizadas, com base no mesmo espectro de frequências que serviu para o cálculo do calor específico.

Para os metais b.c.c. alcalinos : Lítio, Sódio, Potássio-e Rubídio foram apresentadas as curvas que dão C_v como função de T e comparadas com as curvas experimentais .

Substância	Constantes elásticas 10^{11} d/cm ²				Massa Atômica	Parâmetro da Rede -a-		Frequências de fonons em 10^{12} c/s				
	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	Ref.		10 ⁻⁸ cm	Ref.	ω_{L100}	ω_{T100}	ω_{L110}	$\omega_{T(1)110}$	Ref.
Cobre	16.84	12.15	7.55	107	10.55	3.615		7.19	5.08	5.73	6.54	78
Níquel	24.6	15.0	12.2	112	9.75	3.524		8.55	6.27	7.30	7.93	87
Prata	12.22	9.07	4.54	118	17.91	4.08		4.71	3.25	4.09	3.92	117
Alumínio	11.373	6.191	3.128	127	4.48	4.04		9.68	5.81	3.28	7.99	126
Paládio	22.70	17.59	7.17	132	17.66	3.890		6.70	4.56	5.22	6.05	106
Chumbo	5.437	4.505	1.819	135	34.39	4.924		1.86	0.89	1.75	2.02	83
Platina	34.67	25.07	7.65	140	32.39	3.924		5.80	3.84	4.30	4.87	138
Tório	7.53	4.89	4.78	146	38.52	5.084		3.47	2.26	2.80	3.08	145

TABELA (VII-2) : DADOS PARA O CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORÇA E FREQUÊNCIAS PARA OS METAIS B.C.C.

Substância	Constantes elásticas: 10^{11} d/cm^2				Massa Atômica	Parametro da Rede -a-		Frequências de fonons em 10^{12} c/s					
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Ref.		10^{-8} cm	Ref.	ω_{L100}	ω_{T100}	ω_{L110}	$\omega_{T(1)110}$	Ref.	
Lítio	1.484	1.253	1.080	148	1.152	3.491		8.82	8.82	9.00	5.70	147	
Sódio	0.808	0.664	0.586	154	3.816	4.24		3.58	3.58	3.82	2.56	79	
Potássio	0.4167	0.3413	0.2860	159	6.491	5.225		2.21	2.21	2.40	1.50	90	
Rubídio	3.26	2.78	1.57	164	14.19	5.620		1.315	1.315	1.460	0.900	163	
α -Ferro	23.310	13.544	11.783	167	9.271	2.8665		8.520	8.520	9.297	6.486	83	
Molibdênio	44.077	17.243	12.165	171	15.926	3.1473		5.51	5.51	8.22	5.75	170	
Tungstênio	52.327	20.453	16.072	171	30.519	3.1647		5.50	5.50	6.75	4.40	85	
Crômio	35.0	6.78	10.1	176	8.631	2.8839		7.667	7.667	9.577	6.000	175	

TABELA (VII-3) : DADOS PARA O CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORÇA E FREQUÊNCIAS PARA OS METAIS H.C.P.

substância	Constantes elásticas : 10^{11} d/cm ²					Parâmetros da rede : 10^{-8} cm			Massa Atômica	Frequências de fonons 10^{12} c/s	
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	Ref.	a	c		$\omega_{LA(0001)}$	$\omega_{TO(01\bar{1}0)}$ Ref.
magnésio	5.940	2.561	2.144	6.160	1.640	179	3.2028	5.1960	4.0357	5.20	6.12 178
berílio	7.38	3.30	2.64	8.00	2.31	185	3.599	5.696	26.381	2.44	2.90 184
olmio	8.06	2.84	2.25	8.22	2.62	187	3.5773	5.6158	27.378	2.520	3.089 186
zircônio	14.34	7.26	6.53	16.48	3.20	190	3.2331	5.1491	15.143	4.074	4.790 189
scândio	9.93	4.57	2.94	10.69	2.77	194	3.309	5.268	7.4627	4.74	6.23 193
trio	7.79	2.85	2.10	7.69	2.43	196	3.6474	5.7306	14.758	3.20	4.14 197
galio	4.083	3.540	2.896	5.291	0.727	200	3.4566	5.5248	33.925	1.677	1.689 201

TABELA (VII-4) CONSTANTES DE FORÇA PARA OS METAIS F.C.C.

Substância	Constantes de força em 10^4 d/cm								
	α'	β'	γ'	ϵ'	α	β	γ	ϵ	
Cobre	2.55	- 0.119	0.209	- 0.131	2.59	- 0.258	0.0287	- 0.00842	
Níquel	3.52	- 0.146	- 0.0126	0.294	3.42	- 0.229	0.106	0.0583	
Prata	2.06	0.0122	0.104	- 0.0550	2.16	- 0.141	- 0.0234	- 0.0428	
Alumínio	2.06	0.310	0.00762	- 0.108	1.86	0.207	- 0.111	0.0171	
Paládio	3.65	0.137	0.379	- 0.448	3.89	- 0.200	- 0.0799	- 0.155	
Chumbo	0.573	0.00102	0.0198	0.160	0.779	- 0.109	- 0.153	0.258	
Platina	4.76	0.761	0.927	- 1.26	5.17	0.191	- 0.138	- 0.336	
Tório	2.23	- 0.267	0.100	- 0.0950	2.20	- 0.272	- 0.079	0.175	

Substância	Constantes de força em 10^4 d/cm							
	α'	β'	γ'	ϵ'	α	β	γ	ϵ
Lítio	0.655	0.0690	- 0.0245	0.00275	0.647	0.0464	- 0.0364	0.00523
Sódio	0.370	0.0472	0.0111	- 0.00290	0.358	0.0213	0.00273	0.00111
Potássio	0.243	0.0437	0.0035	- 0.00305	0.223	0.00483	- 0.00615	0.00363
Rubídio	0.190	0.0420	0.00523	- 0.00310	0.188	0.0292	- 0.00382	- 0.00224
α -Ferro	4.87	1.27	0.0873	0.0345	5.95	3.02	0.264	- 0.324
Molibdênio	3.95	4.40	1.07	- 0.125	6.40	8.29	1.40	- 0.940
Tungstênio	6.25	4.48	0.422	0.102	8.36	7.38	0.637	- 0.511
Crômio	3.43	3.15	- 0.0358	0.108	4.08	4.42	0.281	- 0.109

TABELA (VII-6) CONSTANTES DE FORÇA PARA OS METAIS H.C.P.

Substância	Constantes de força em 10^4 d/cm						
	α'	β'	γ'	α	β	γ	ϵ
Magnésio	1.0137	0.3583	0.05381	1.0259	0.3779	-0.004023	-0.02385
Térbio	1.292	0.5097	0.1258	1.273	0.5828	0.02376	0.02535
Hôlmio	1.587	0.6513	0.005607	1.717	0.6975	-0.008085	-0.09375
Zircônio	2.125	0.6275	0.3827	2.650	0.9013	-0.1512	0.4167
Escândio	1.532	0.4217	0.2567	1.926	0.7519	-0.08713	0.2694
Ítrio	1.378	0.4826	0.1396	1.704	0.6742	-0.0226	0.0545
Tálio	0.6862	0.2933	0.06861	0.4521	0.2493	-0.06772	0.04930

CAPÍTULO VIII

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VIII.1 - METAIS CÚBICOS F.C.C.

Para os metais cúbicos f.c.c.: Cobre, Níquel, Prata, Alumí-
nio e Paládio foram apresentadas as curvas de dispersão ao longo -
das principais direções de simetria - figuras (VIII-1,2,3 - 6,7,8 -
11,12,13 - 16,17,18 - 21,22,23) - curvas de distribuição de frequên-
cias $g(\nu)$ - figuras (VIII-5,10,15,20,25), curvas ($\theta - T$) - figuras
(VIII-4,9,14,19,24) e as tabelas (VIII.1) e (VIII.2) que assinalam-
os valores calculados e os valores experimentais dos calores especí-
ficos no intervalo de 10^0K a 150^0K .

Para o chumbo apresentamos as curvas de dispersão - figu-
ras (VIII-26,27,28), a curva ($\theta - T$) - figura (VIII-29) e a tabela-
(VIII.3) relacionando os valores experimentais e os calculados teo-
ricamente para os calores específicos entre 10^0K e 120^0K .

Para a Platina e o Tório, apresentamos apenas as curvas de
dispersão - figuras (VIII-30,31,32 - 34,35,36) e as curvas ($\theta - T$)-
figuras (VIII-33,37).

Todos os metais f.c.c., aqui presentes, foram estudados à
temperatura ambiente, com exceção do chumbo que foi considerado a
 100^0K .

A. Cobre

O Cobre tem sido o metal mais preferido para estudo pelos
pesquisadores experimentais. As relações de dispersão tem sido de-
terminadas para este metal por Buhrer et al,¹⁰⁴ Nicklow et al,¹⁰⁵ Sinha,⁷⁷
Svensson et al,⁷⁸ e, Miller e Brockhouse.¹⁰⁶ Nós comparamos os nossos re-
sultados teóricos com os resultados experimentais de Svensson et al.⁷⁸

Os valores experimentais das constantes elásticas para o ¹⁰⁷cobre foram obtidas do trabalho de Overton e Gaffney. As curvas - de dispersão, obtidas teoricamente, reproduzem muito bem os resultados experimentais, havendo um desvio, no máximo de 2%, próximo à zona de Brillouin. As medidas de calor específico para o cobre tem sido feitas por diversos pesquisadores. Nós escolhemos para ¹⁰⁸comparação com nossos resultados teóricos as medidas de Martin , por ser das mais recentes. O calor específico da rede foi estimado subtraindo-se a usual contribuição eletrônica e o coeficiente γ de calor específico eletrônico, $\gamma = 0.74 \text{ m J. mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ ¹⁰⁹ foi tomado do trabalho de Corak et al.

As curvas ($\Theta - T$) para o cobre, também reproduzem muito bem os resultados experimentais, havendo um desvio da ordem de 2.5% .

B. Níquel

Tal como o cobre, o níquel também é muito preferido pelos experimentadores e as relações de dispersão para este metal são geralmente determinadas por espalhamento inelástico de ¹¹⁰neutrons. As primeiras medidas para relações de dispersão do níquel ¹¹¹são de Turbefeild, e, Stringfellow e Torrie. As mais extensivas medidas de relação de dispersão foram realizadas por Birgeneau ⁸⁷ et al com as quais nós compararamos os nossos resultados teóricos . Os valores experimentais das constantes elásticas foram obtidos ¹¹²do trabalho de Alers et al.

Também para o níquel as discrepâncias entre os resultados teóricos e os experimentais são pequenas e da ordem de 2% a 3% ao longo do ramo longitudinal da direção $[\xi, \xi, \xi]$.

Os dados experimentais para o calor específico do níquel são apresentados pelos trabalhos de Keesom e Clark,¹¹³ Busey e Giauque,¹¹⁴ e, Rayne e Kemp.¹¹⁵

Já que o níquel, abaixo de 631°K é ferromagnético, há uma contribuição spin-onda para o calor específico da rede em adição a usual contribuição eletrônica. Estas contribuições foram levadas em conta para se estimar os resultados experimentais dos calores específicos. Rayne e Kemp¹¹⁵ analisaram os dados de Busey e Giauque¹¹⁴ e determinaram as curvas $(\theta - T)$. Eles usaram os valores $\gamma = 7.05 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-2}$ e o coeficiente de contribuição spin-onda $C_m = 8.8 \times 10^{-5} \text{ T}^{3/2} \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-3/2}$. As curvas teóricas de $(\theta - T)$ foram comparadas com os resultados de Busey e Giauque¹¹⁴ e revelam pequenas discrepâncias da ordem de 2% das curvas experimentais.

O níquel é o único metal f.c.c. para o qual a curva distribuição de frequências $g(\nu)$ tem sido investigada experimentalmente. Tais investigações foram realizadas por Tchernoplekov et al.¹⁰¹, Brugger,⁹⁹ e, Mozer et al.¹⁰⁰ Os picos mais fortes na curva teórica correspondem às frequências $\nu_1 = 4.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\nu_2 = 4.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\nu_3 = 5.8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $\nu_4 = 7.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Nenhuma das três curvas experimentais, usadas para comparação, exibem todos os picos observados na curva teórica, entretanto, um dos picos da curva teórica corresponde a um pico de uma das curvas experimentais e outro pico da curva teórica corresponde a um pico de outra curva experimental. As curvas experimentais diferem consideravelmente uma da outra e a curva teórica pode prover um bom compromisso entre elas.

C. Prata

Medidas das relações de dispersão para a Prata tem sido realizadas recentemente, usando-se a técnica de espalhamento inelástico de neutrons, por Drexel et al,¹¹⁶ e, Kamitakahara e Brockhouse.¹¹⁷ Os valores experimentais das constantes elásticas para a Prata foram obtidos do trabalho de Hiki e Granato.¹¹⁸ Os nossos resultados teóricos foram comparados com resultados de Kamitakahara e Brockhouse¹¹⁷ e apresentam excelente concordância com os resultados experimentais. A maior discrepância é da ordem de 2% e é observada ao longo do ramo longitudinal da direção $[\xi, \xi, \xi]$.

As medidas de calor específico da Prata tem sido realizadas por diversos pesquisadores como : Nernst e Lindemann⁶, Griffiths,¹¹⁹ Clusius e Harteck,¹²⁰ Madelssohm e Closs,¹²¹ e, Giauque e Meads.¹²² Os resultados teóricos foram comparados com os resultados de Giauque e Meads.¹²² O calor específico eletrônico $\gamma = 0.65 \text{ m J mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ foi tomado do trabalho de Hoare e Yates.¹²³ A curva $(\theta - T)$ apresenta uma excelente concordância com a curva experimental, havendo uma pequena discrepância, não superior a 2%.

D. Alumínio

As relações de dispersão para o Alumínio foram medidas, usando o processo de espalhamento inelástico de neutrons, por Brockhouse e Stewart,⁷² Carter et al,⁷³ Larsson et al,¹²⁴ e Warren,¹²⁵ e, Stedman e Nilsson.¹²⁶ Entre eles os resultados de Stedman e Nilsson¹²⁶ são os mais recentes e foram usados para comparar os resultados teóricos. Os valores experimentais das constantes elásticas foram obtidos do trabalho de Kamn e Alers.¹²⁷ Há uma excelente concordância entre os resultados teóricos e os experi-

mentais, havendo algumas discrepâncias, próximo à zona de Brillouin, para o ramo longitudinal da direção $[\xi, \xi, 0]$ e para os ramos longitudinal e transversal da direção $[\xi, \xi, \xi]$, mas nenhum desvio excede a 4%.

As medidas experimentais para os calores específicos do Alumínio foram feitas por Nernst e Schwers,¹²⁸ Giaque e Meads,¹²⁹ Kok e Keesom,¹³⁰ e, Howling et al.¹³¹ Com o objetivo de comparar as curvas experimentais ($\theta - T$) com as teóricas, usamos os resultados do calor específico dados por Giaque e Meads.¹²⁹

Para descontar dos valores experimentais do calor específico a contribuição eletrônica, o coeficiente de calor específico eletrônico $\gamma = 3.27 \times 10^{-4}$ cal. mol⁻¹ deg⁻² foi obtido do trabalho de Howling et al.¹³¹

O desvio entre a curva experimental e a teórica é da ordem de 2%, revelando que o modelo teórico reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais.

E. Paládio

As medidas das relações de dispersão para o Paládio foram feitas recentemente, usando-se a técnica de espalhamento inelástico de neutrons, em quatro temperaturas diferentes, por Miller e Brockhouse.¹⁰⁶ Para comparação com os resultados teóricos, foram usadas as medidas realizadas à temperatura ambiente. Os valores das constantes elásticas foram tomadas do trabalho de Rayne.¹³² As discrepâncias são mínimas e não excedem a 3%, o que ocorre ao longo da direção $[\xi, \xi, \xi]$.

Os valores experimentais do calor específico para o Paládio foram medidos por diversos experimentadores: Pickard e

¹³³ Simon, ¹³⁴ Clusius e ¹³² Schachinger, ¹²³ Rayne, Yates e Hoare.

Usamos os resultados de ¹³³ Pickard e ¹³⁴ Simon para temperatur -
ras abaixo de 80°K e os valores dados por Clusius e Schachinger -
para temperaturas acima de 80°K . O coeficiente de calor específi-
co eletrônico γ foi tomado igual a $13.0 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$.

As discrepâncias entre os resultados teóricos e os experi-
mentais para a curva ($\theta - T$) são da ordem de 3%, no intervalo -
de temperatura considerado, somente que para altas temperaturas ,
os valores teóricos para θ se mantêm constantes enquanto que os
valores experimentais tendem a crescer, fato que não se verificou
para os metais assinalados anteriormente.

F. Chumbo

Os valores experimentais das frequências de fonon, usados
para comparação com aqueles obtidos pelo modelo teórico foram rea-
lizados por Brockhouse et al ⁸³ a temperatura de 100°K . Os valores -
experimentais das constantes elásticas para o chumbo, a 100°K fo-
ram retirados do trabalho de Waldorf e Alers. ¹³⁵ As figuras revelam-
que os resultados teóricos reproduzem muito bem os experimentais -
ao longo das principais direções de simetria. As curvas de disper-
são experimentais exibem anomalias Kohn, que não são reproduzidas
pelas curvas teóricas. Exceto na região de anomalia Kohn, onde o
desvio é da ordem de 13%, o máximo desvio entre os resultados teó-
ricos e os experimentais é da ordem de 10% .

Para o calor específico do Chumbo, os valores experimen-
tais foram obtidos dos trabalhos de Hoeven e Keesom, ¹³⁶ e, da tabela
"National Bureau of Standards" para temperaturas abaixo de 15°K e
do trabalho de Meads et al ¹²² para temperaturas superiores a 15°K . O

coeficiente de calor específico eletrônico $\gamma = 0.75 \times 10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ usado para considerar a contribuição eletrônica, ao calor específico da rede, foi tomado do trabalho de Daunt.¹³⁷ A curva teórica ($\Theta - T$) reproduz muito bem a experimental, com pequenas discrepâncias não superiores a 5% para temperaturas abaixo de 70°K. A 70°K o desvio entre as duas curvas é aproximadamente 8%. Para temperaturas mais altas os valores teóricos de Θ tendem a se manter constantes enquanto que os experimentais tendem a crescer. Este fato, se deve, provavelmente, a efeitos anarmônicos, a fortes interações eletron-fonon ou acoplamento spin-órbita, que ocorrem no chumbo e que não estão incluídos no modelo teórico.

G. Platina

As frequências de fonon da Platina foram medidas por Dutton et al.¹³⁸ a 90°K e por Ohrlich e Drexel¹³⁹ à temperatura ambiente.

Os valores experimentais das constantes elásticas foram obtidos do trabalho de MacFarlane et al.¹⁴⁰ e foram medidos à temperatura ambiente. Os resultados teóricos para as relações de dispersão foram comparados com os de Dutton et al.¹³⁸, por serem os mais recentes, e revelam uma excelente concordância, estando mesmo cobertos pelos desvios experimentais.

Os valores experimentais de Θ para a Platina, foram estimados com base nos valores experimentais de C_V determinados por Clusius et al.¹⁴¹ e o coeficiente de calor específico eletrônico γ foi obtido do trabalho de Shoemaker e Rayne.¹⁴²

A curva teórica ($\Theta - T$), quando comparada com a obtida a partir dos resultados experimentais apresenta boa aceitação

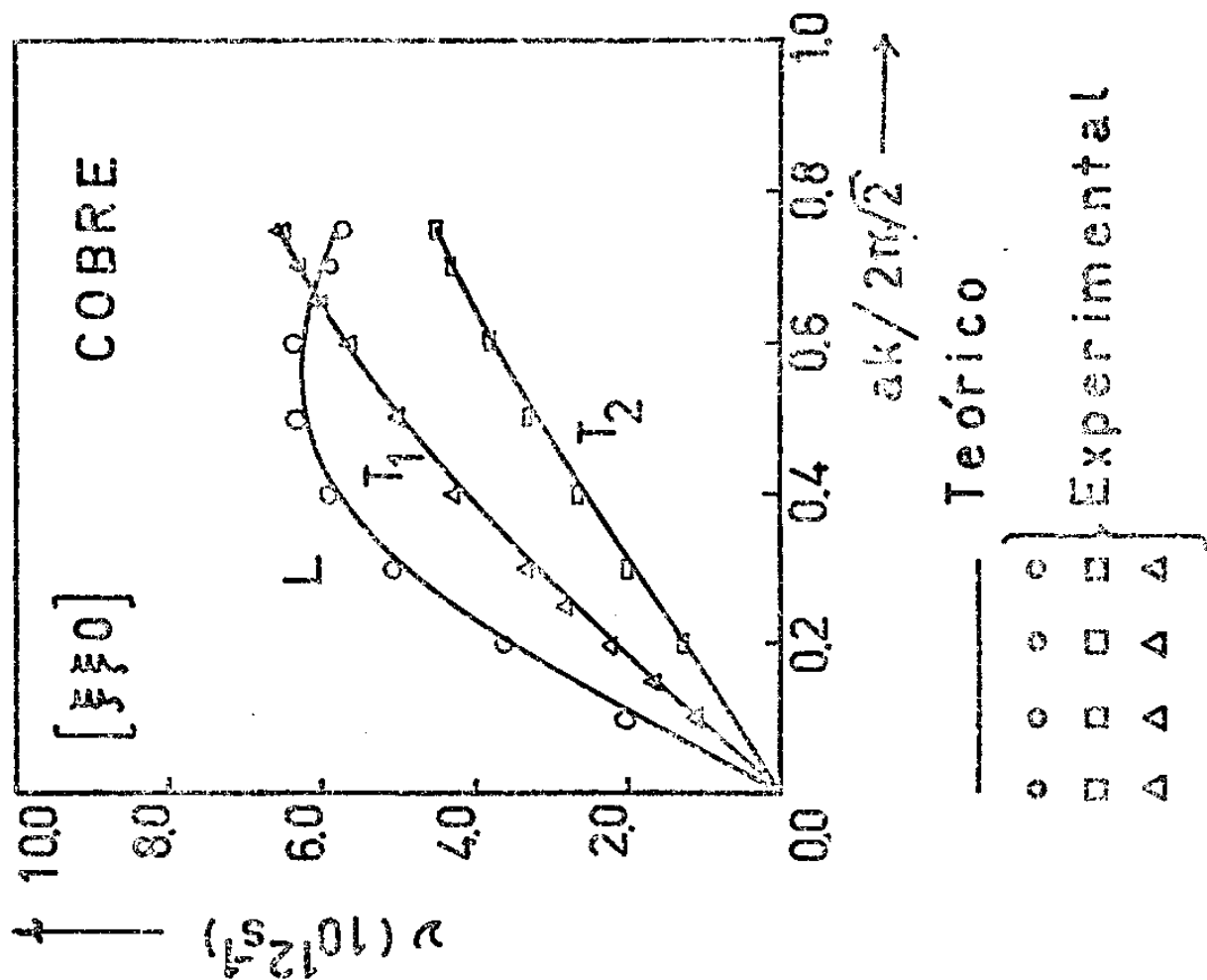
até a temperatura de 150°K , quando os valores teóricos de θ se mantêm constantes enquanto que os experimentais tendem a crescer.

¹⁴³Kontí, ¹³⁹Ohrlich e ¹³⁸Drexel, e, ¹³⁸Dutton et al tem também tentado descrever teoricamente a dinâmica de rede para a Platina. Enquanto ¹³⁹Ohrlich e ¹³⁹Drexel, e, ¹³⁸Dutton et al se limitam apenas a interpretar seus valores experimentais para as relações de dispersão com base nos modelos de força central para os íons pontuais , ¹⁴³Kontí usou um modelo de força angular onde as forças de interação angulares são tomadas com base no trabalho de Clark et al. ¹⁴⁴Os resultados preditos por ¹⁴³Kontí, ¹³⁸Dutton e ¹³⁸Brockhouse, e, ¹³⁹Ohrlich e ¹³⁹Drexel são, no entanto, inferiores aqueles apresentados pelo presente trabalho.

H. Tório

As curvas de dispersão de fonons para o Tório foram determinadas experimentalmente por Reese et al ¹⁴⁵ e os valores experimentais das constantes elásticas são dados por Armstrong et al ¹⁴⁶ . As discrepâncias entre as curvas teóricas e as experimentais, para este metal, não excedem a 5% . Quanto às curvas $(\theta - T)$ não foram encontrados dados experimentais para a obtenção de θ , então, comparamos os nossos resultados teóricos com os resultados teóricos apresentados também por Reese et al ¹⁴⁵ havendo um desvio da ordem de 2% .

Fig. VIII... curva de dispersão ao longo da
direção $[F, F, 0]$



direção $[F, 0, 0]$

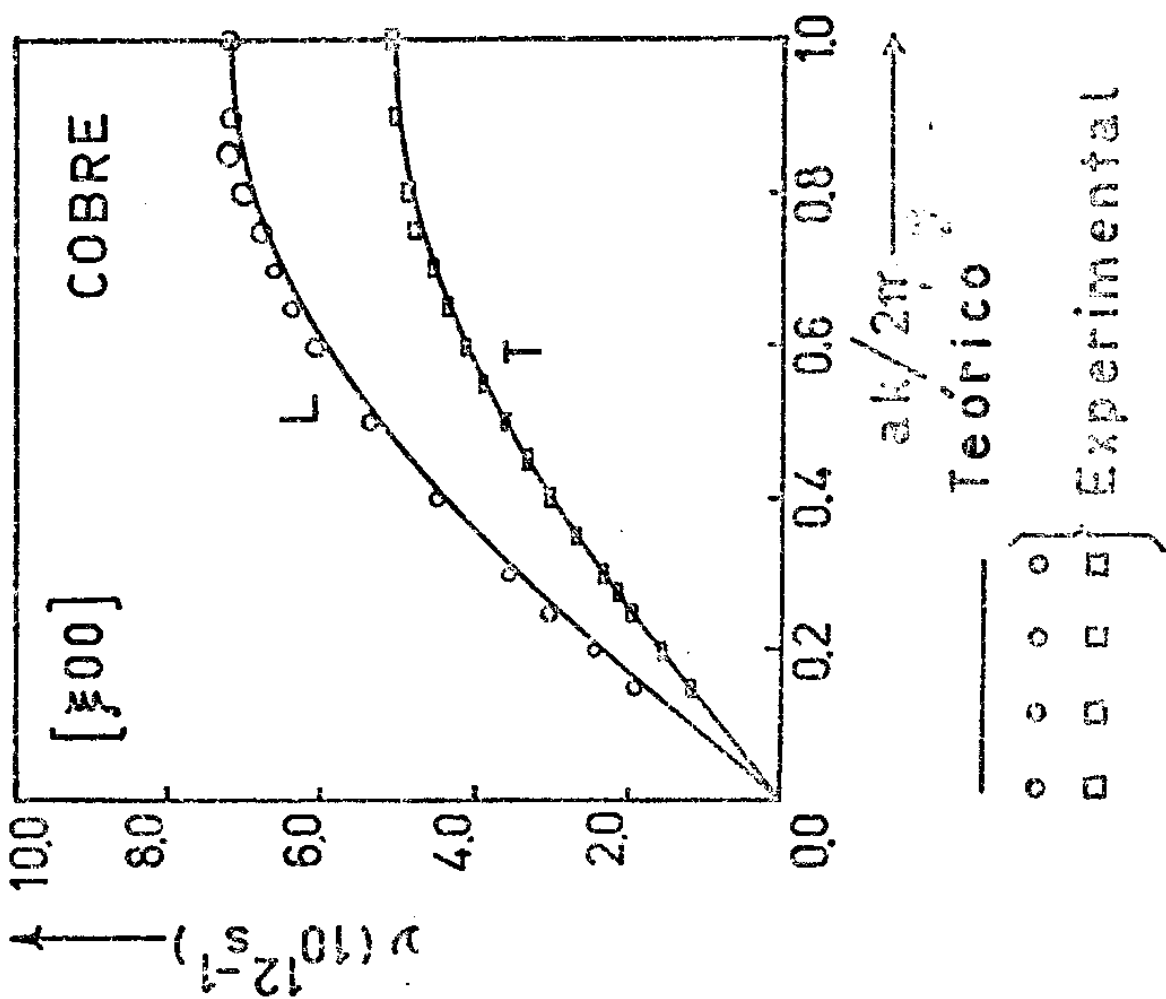


FIG. VIII.3 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$

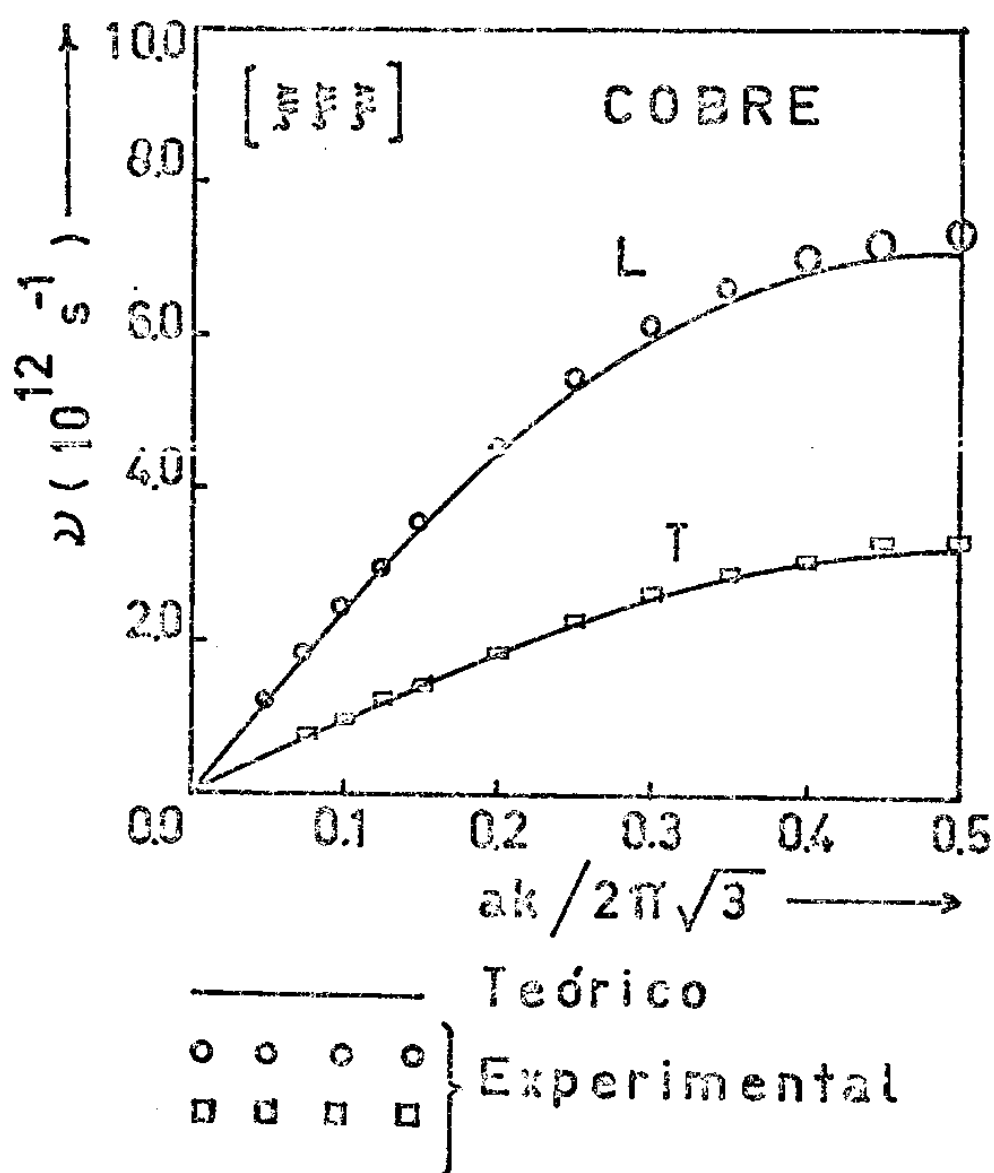


FIG. VIII.4: Curva (θ -T)

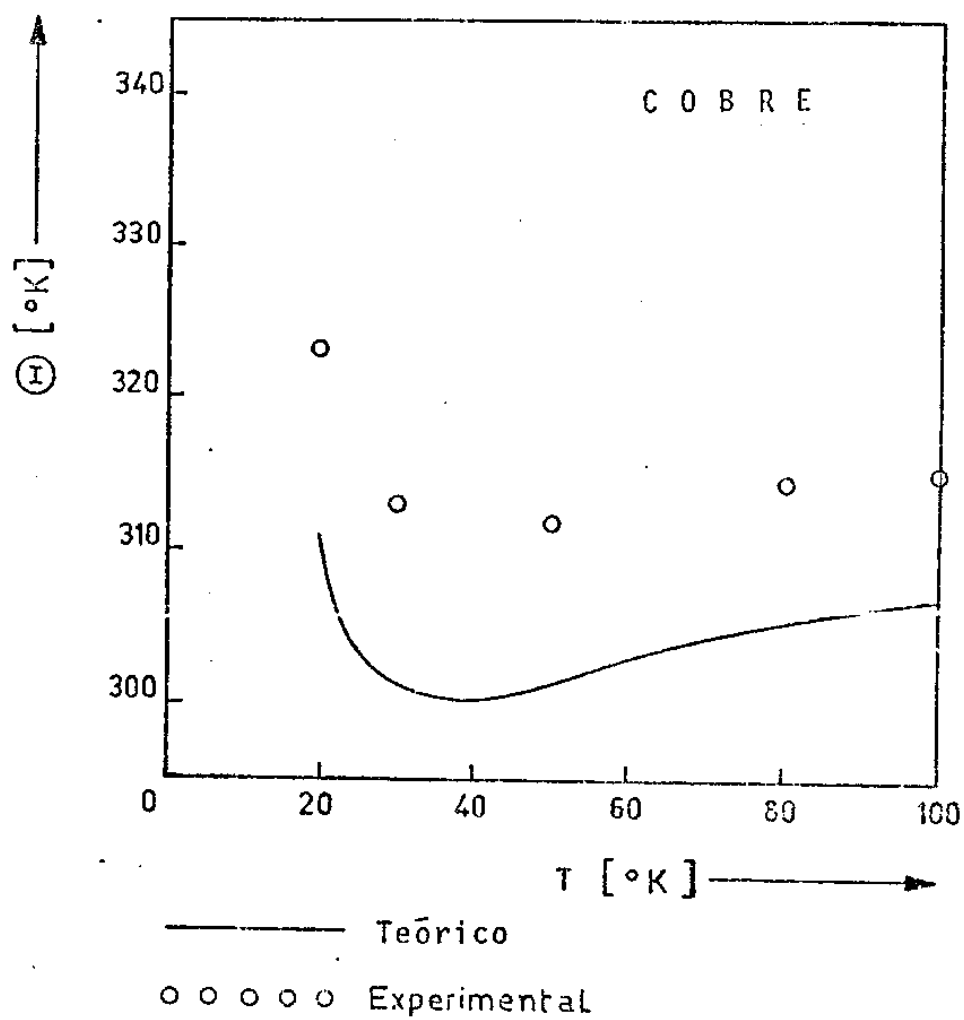


FIG. VIII.5 : Curva de distribuição de
frequência $g(\nu)$

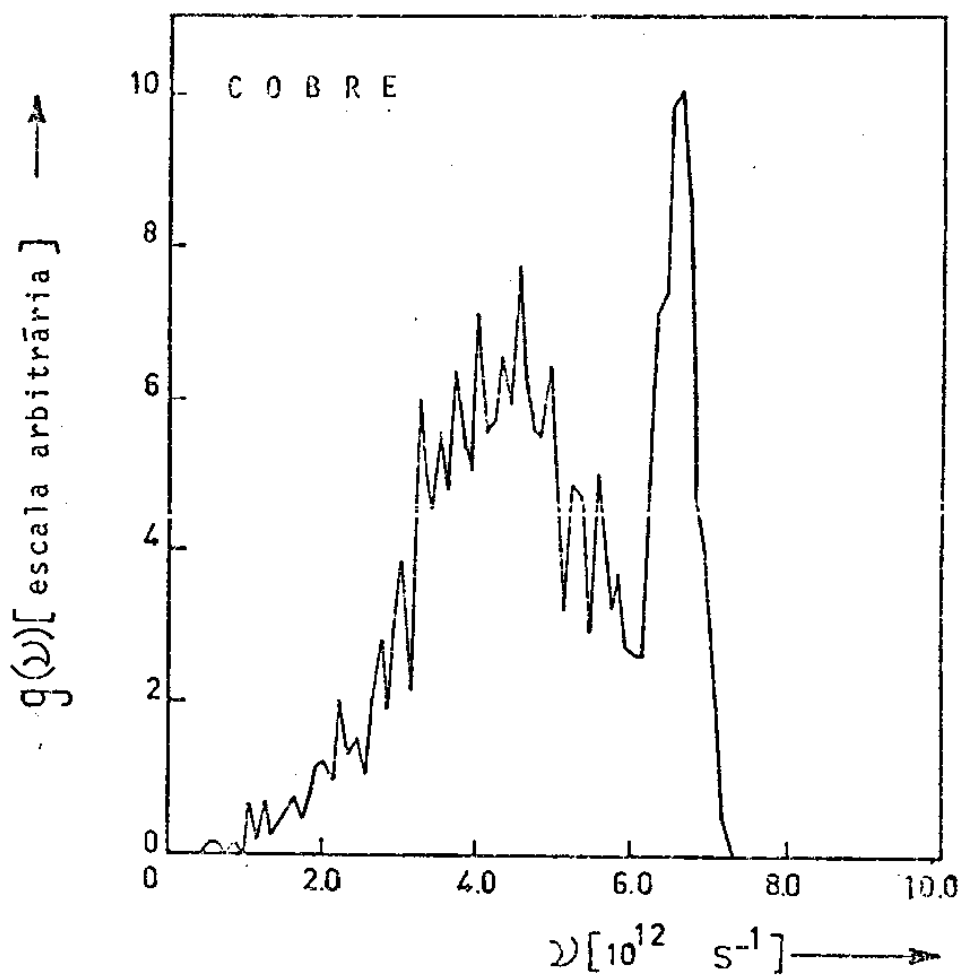


FIG. VIII.6 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, 0, 0]$

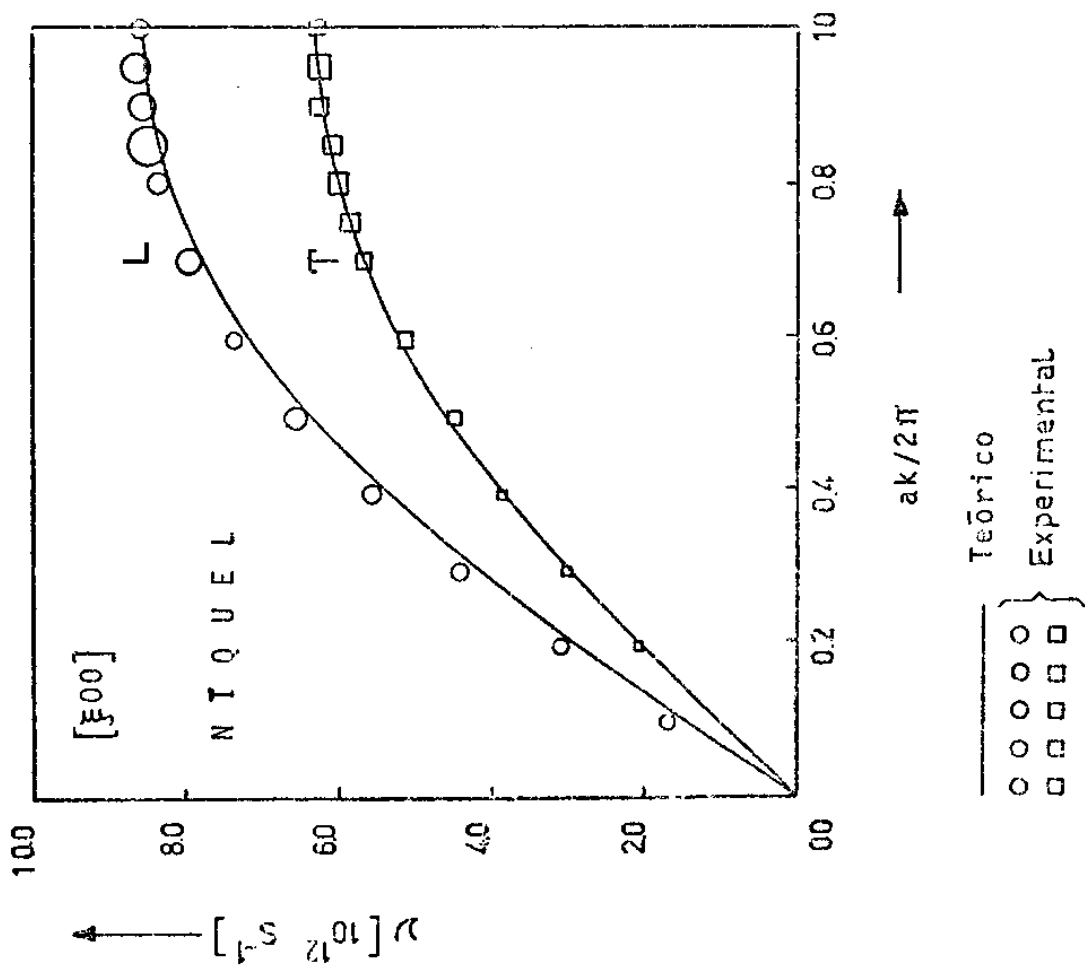


FIG. VIII.7 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, \bar{F}, 0]$

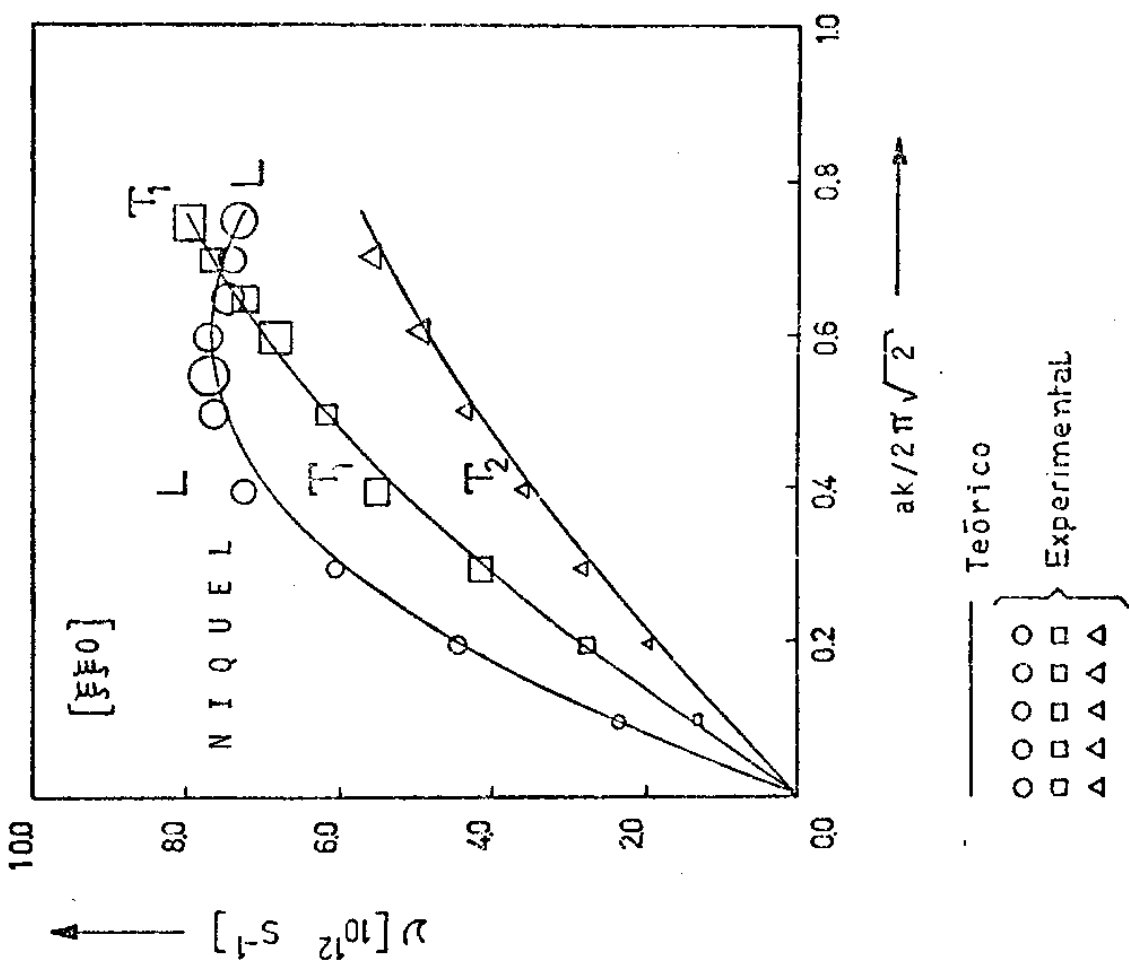


FIG. VIII.8 : Curva de dispersão ao longo da direção $[F, F, F]$

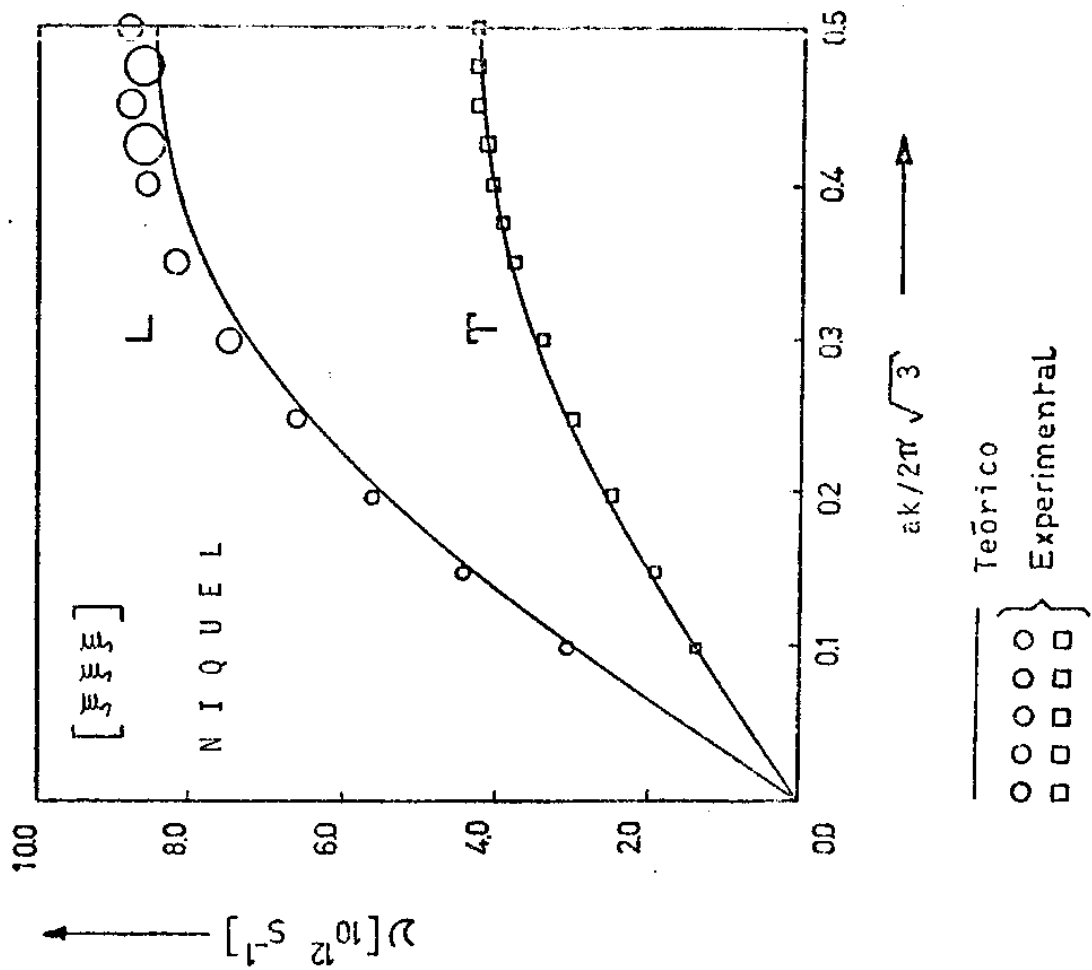


FIG. VIII.9 : Curva $(\theta-T)$

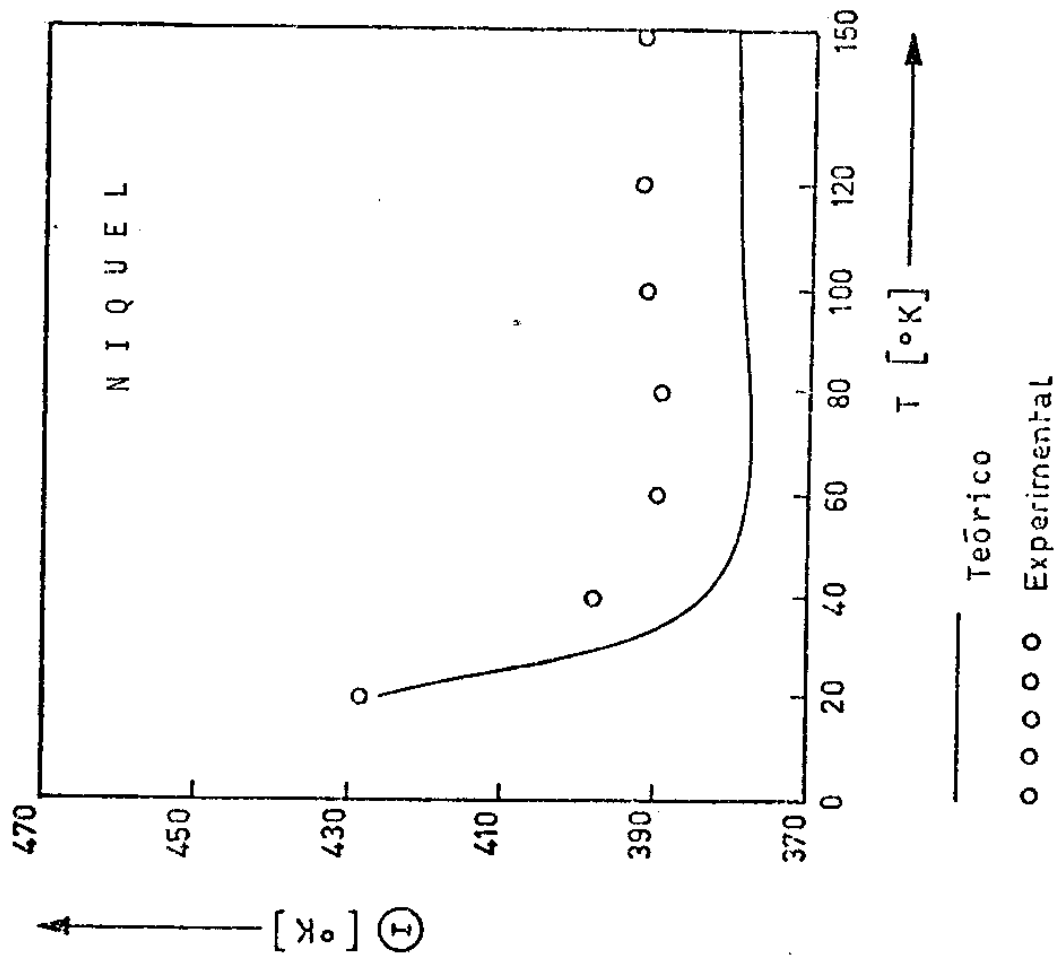


FIG. VIII.10 : Curva de distribuição de frequência $g(\nu)$

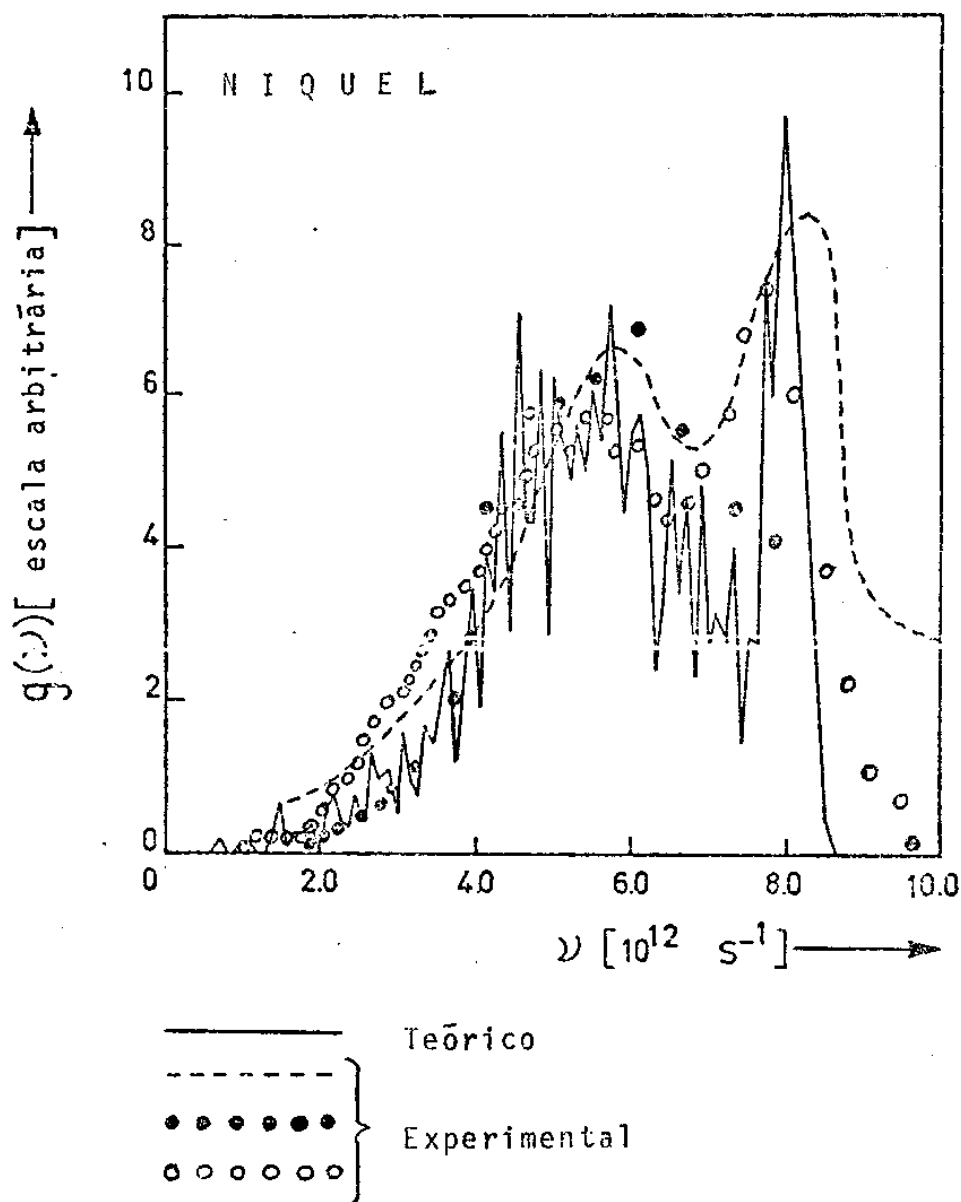


FIG. VIII.11 : Curva de dispersão ao longo da direção $\left[\frac{x}{\sqrt{3}}, 0, 0\right]$

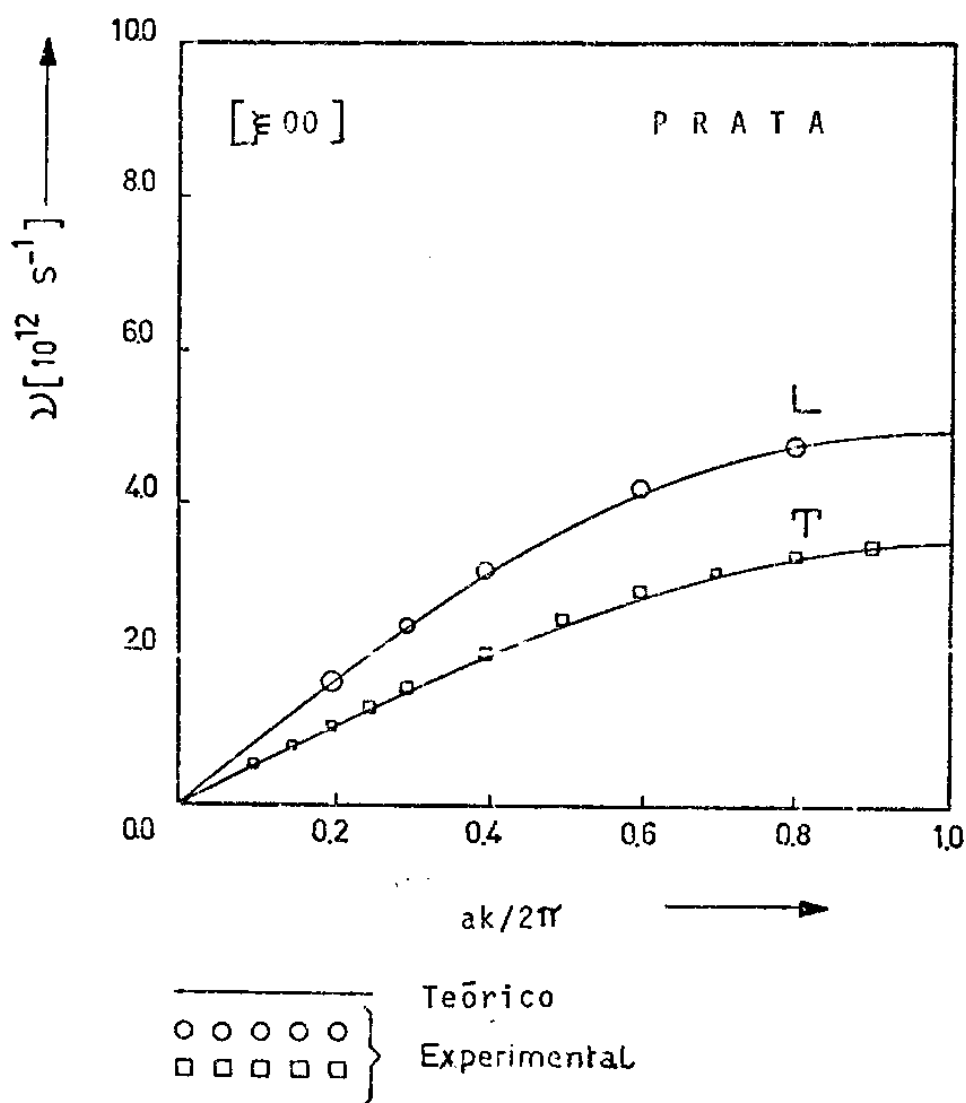


FIG. VIII.12 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, 0]$

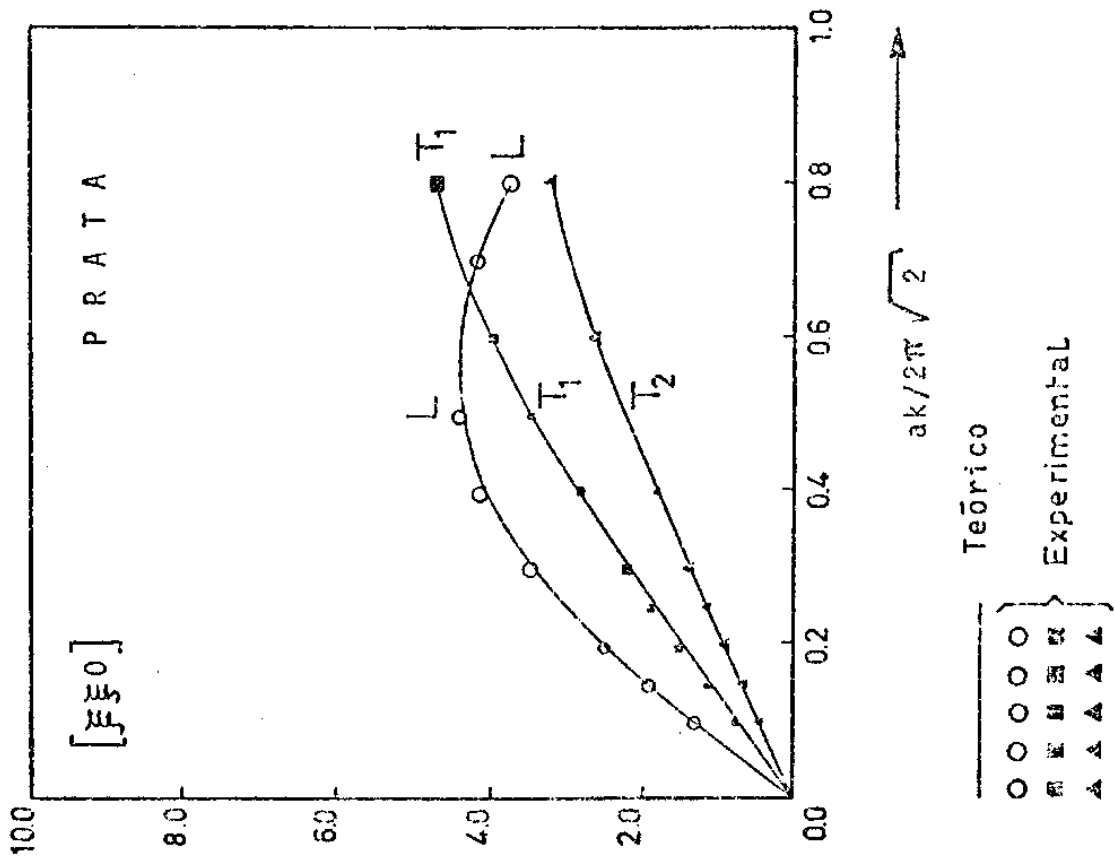


FIG. VIII.13 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, \xi]$

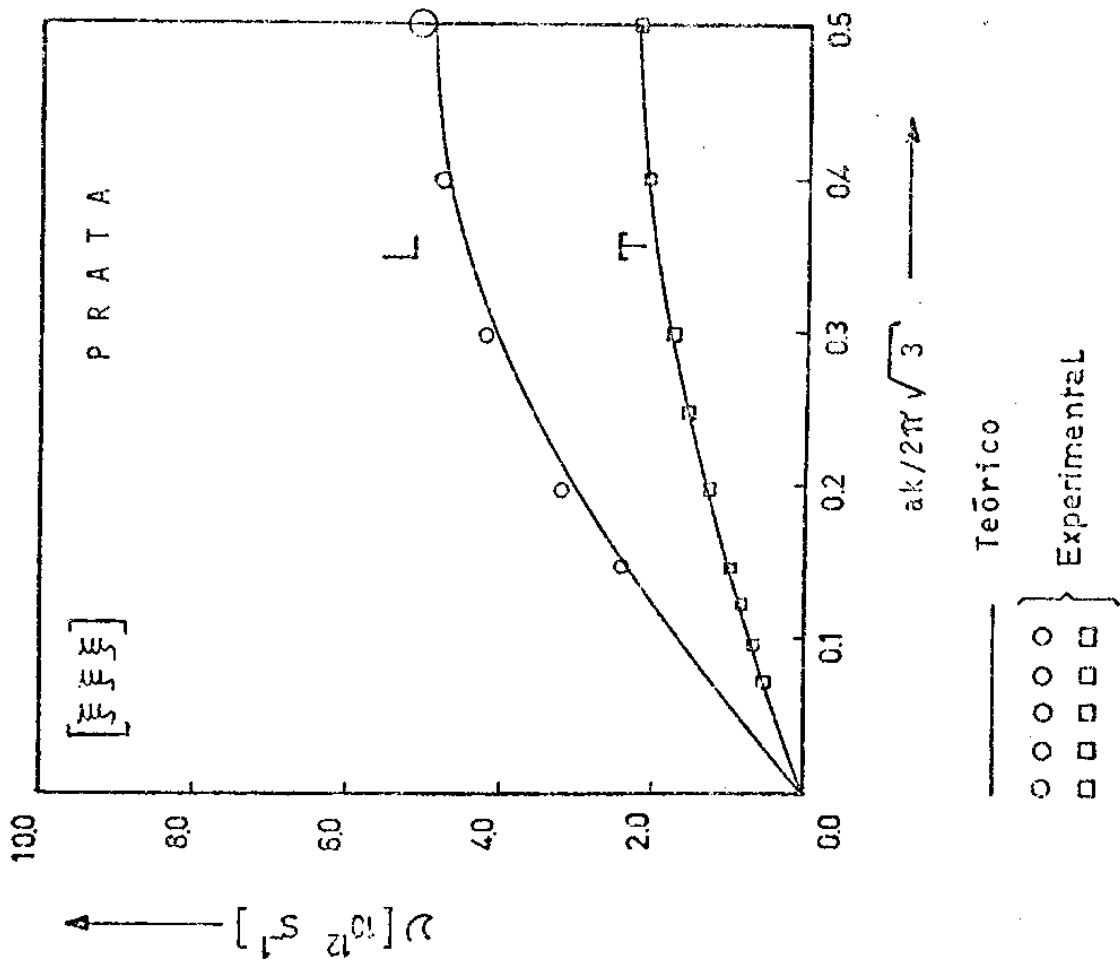


FIG. VIII.14 : Curva (θ -T)

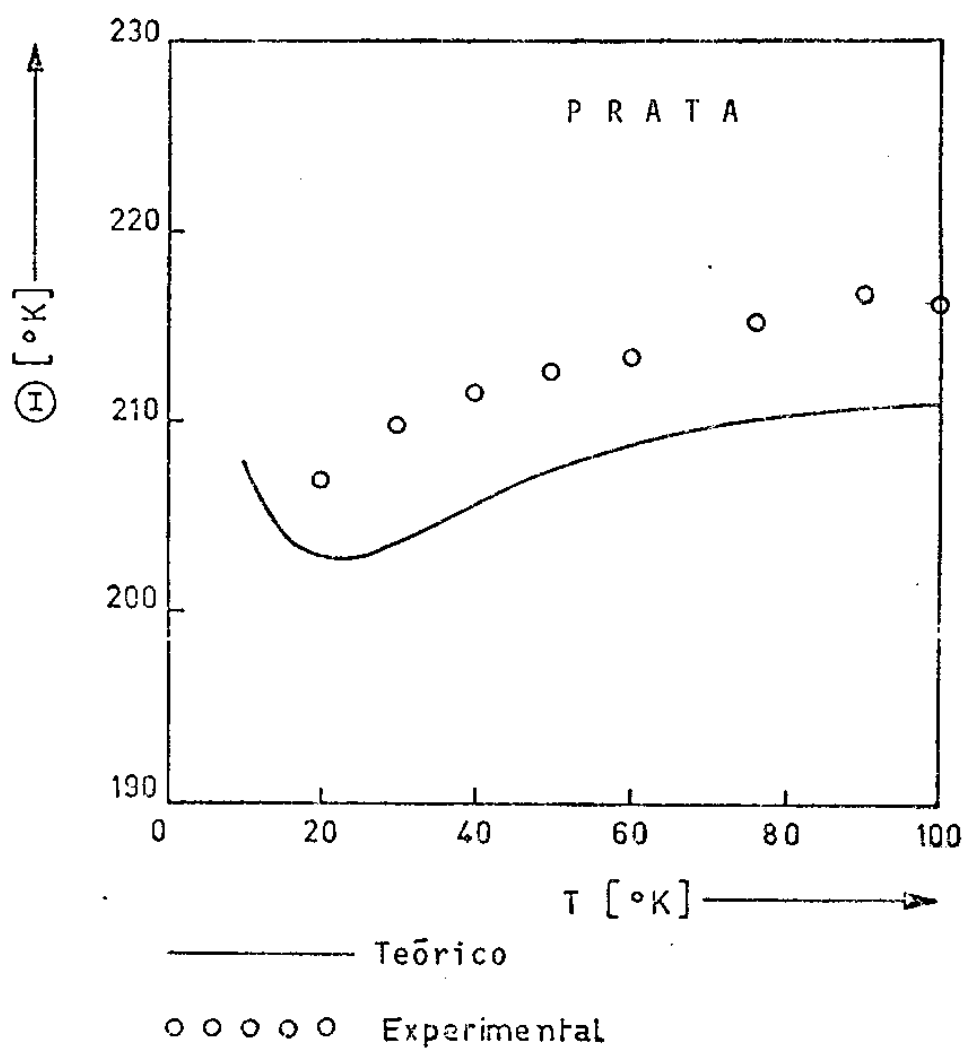


FIG. VIII.15 : Curva de distribuição de frequência $g(\nu)$

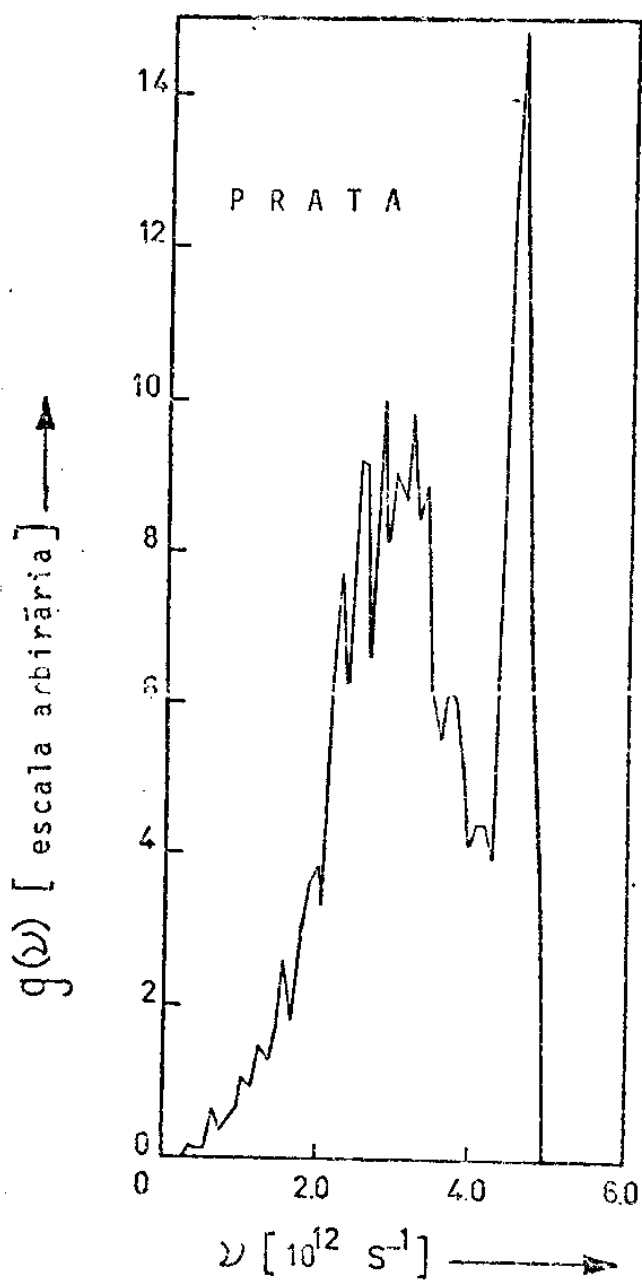


FIG. VIII.18 - curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, 0, 0]$

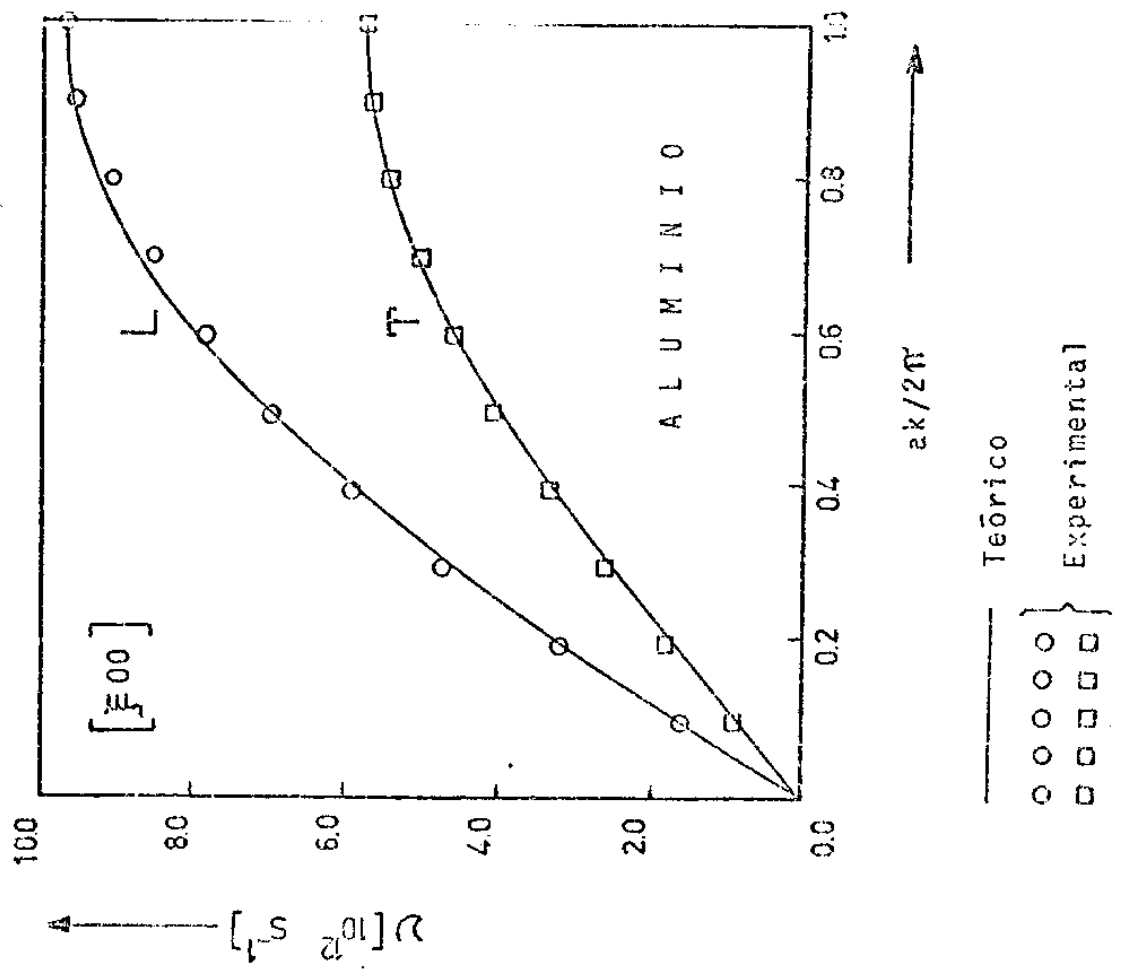


FIG. VIII.19 - curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, \bar{F}, 0]$

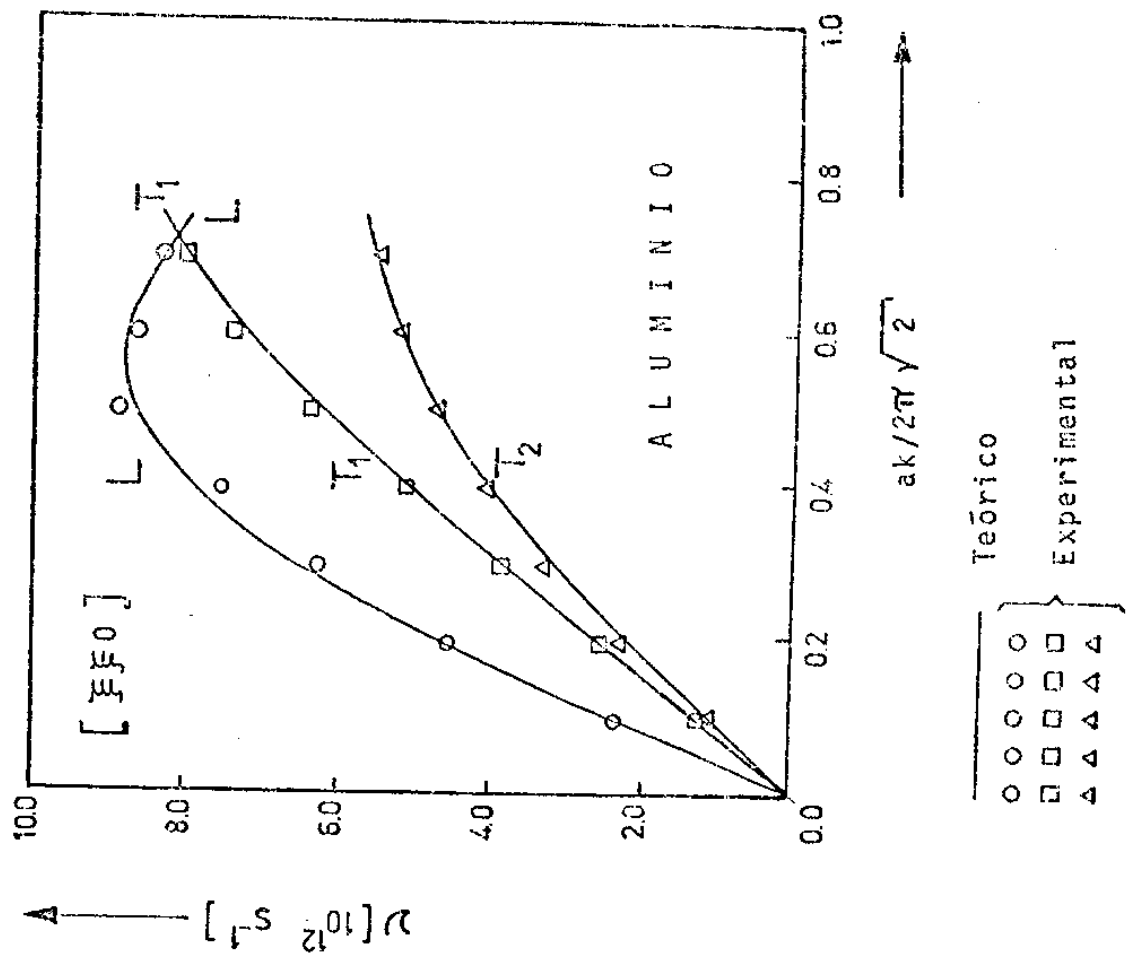


FIG. VIII.18 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, \xi]$

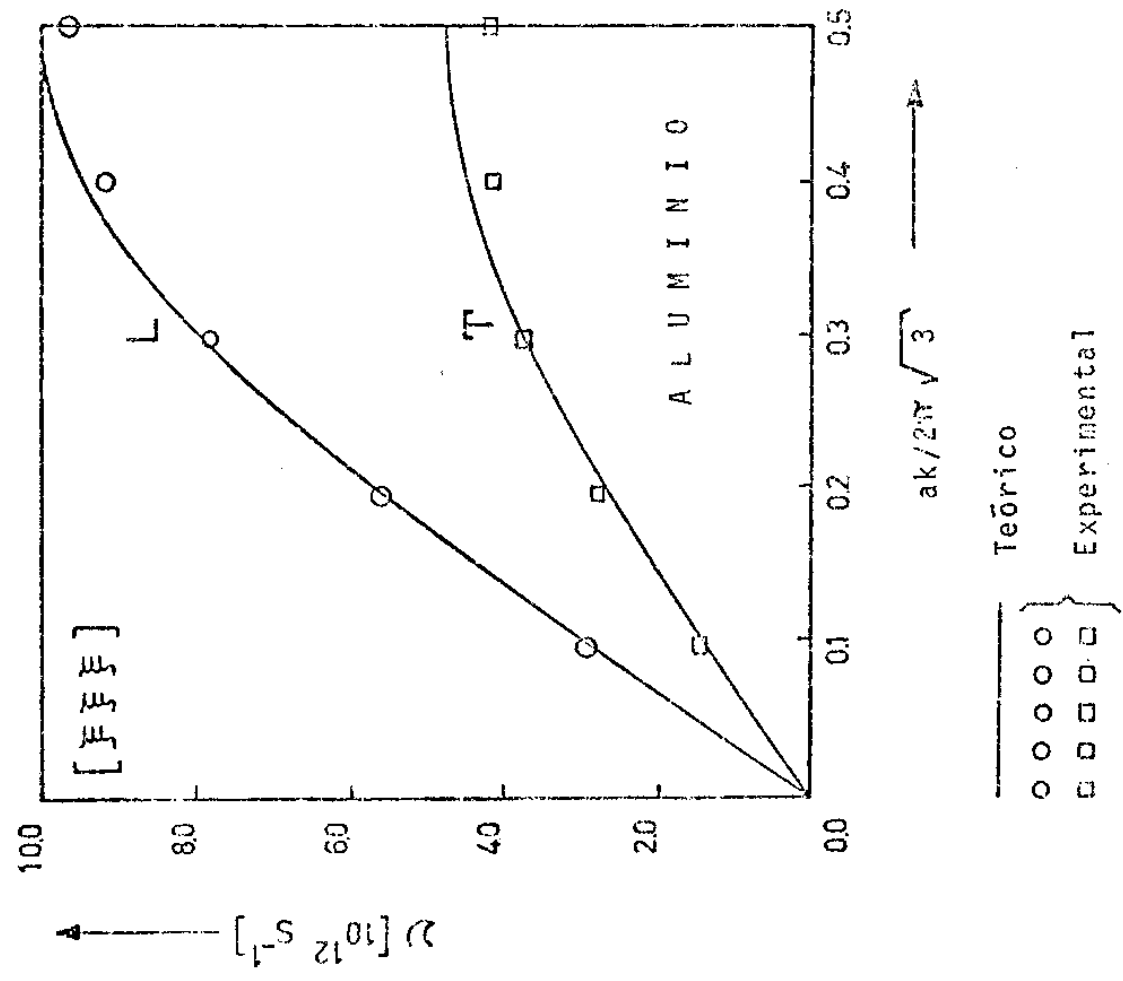


FIG. VIII.19 : Curva $(\theta-T)$

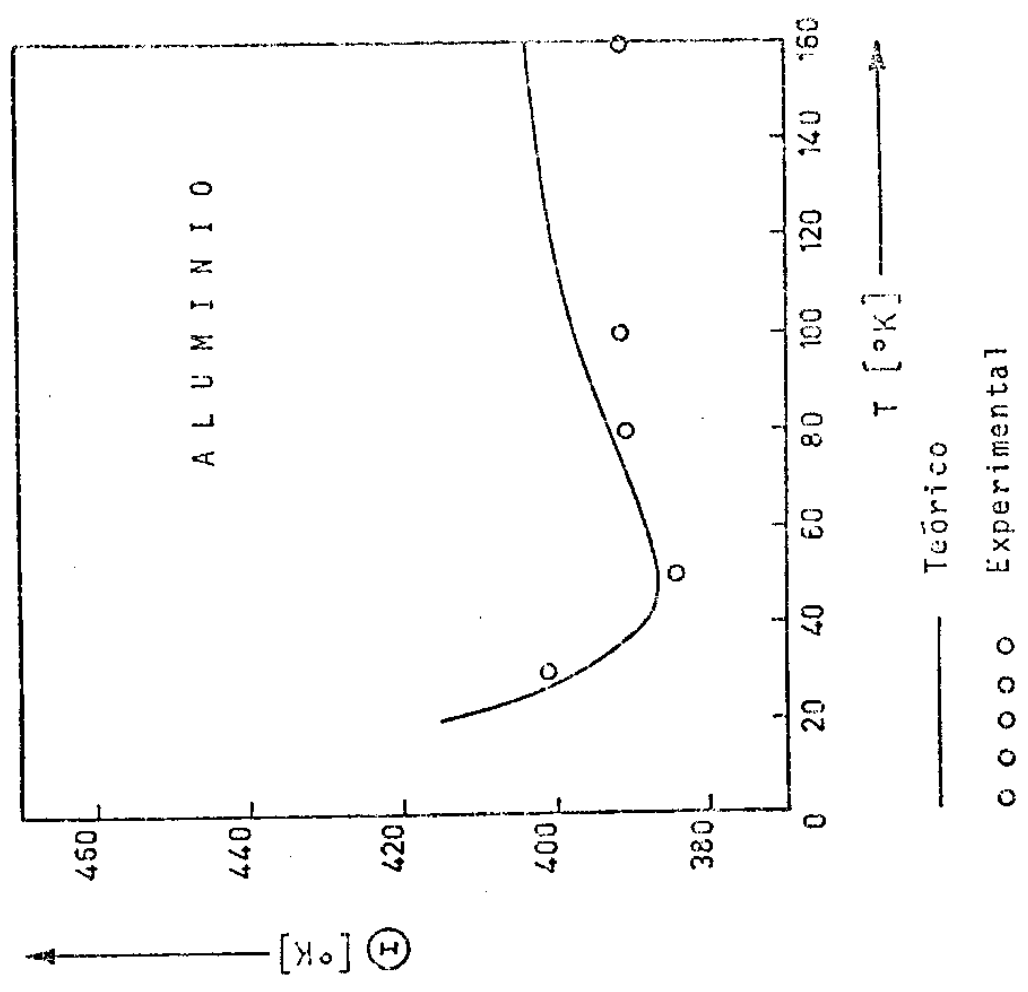


FIG. VIII.20 : Curva de distribuição de frequência $g(\nu)$

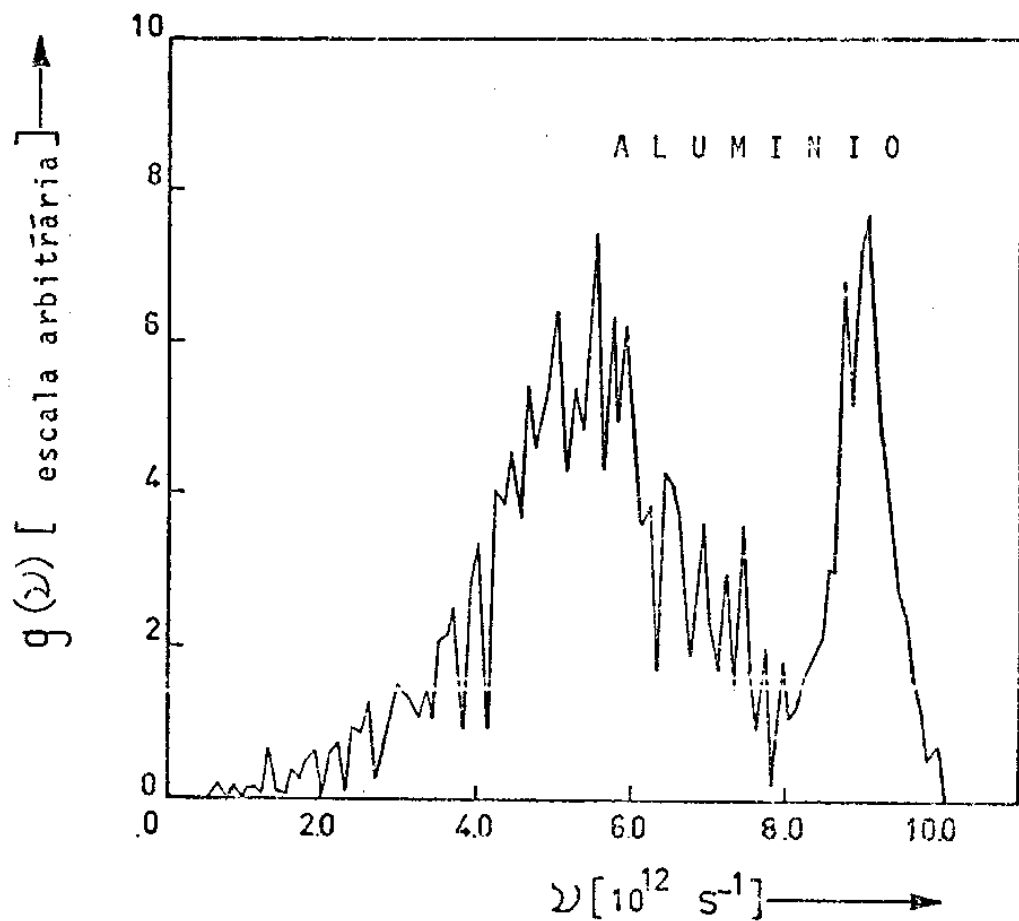


FIG. VIII.21 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, 0, 0]$

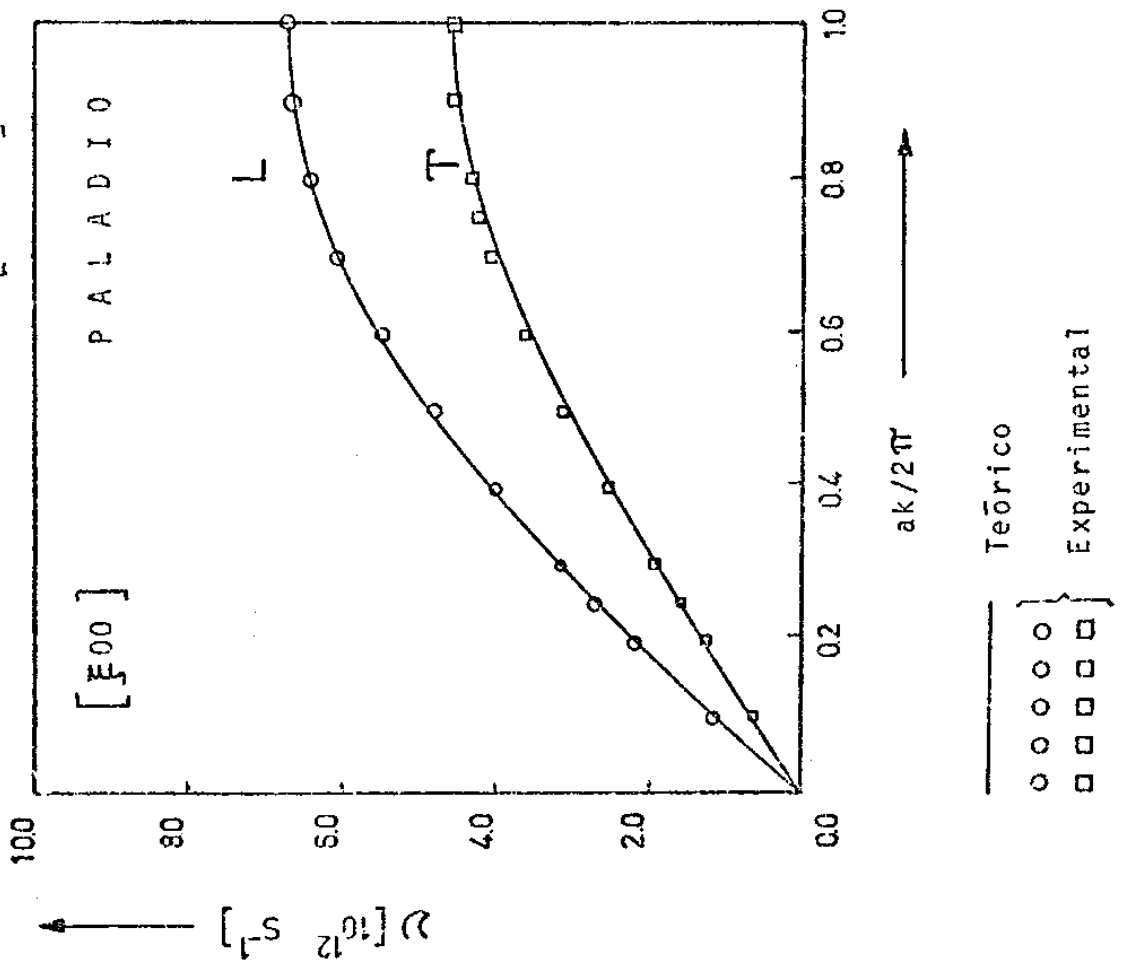


FIG. VIII.22 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, 0]$

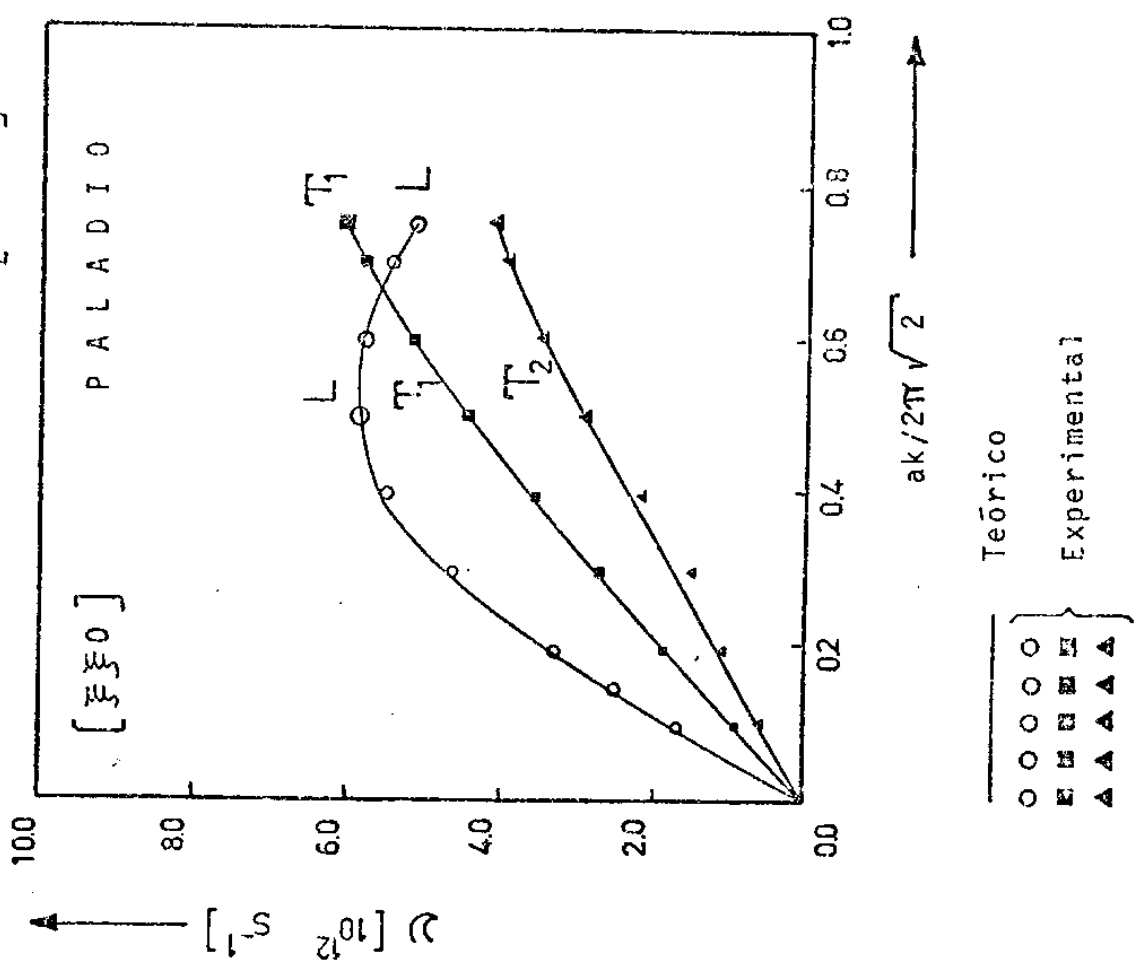


FIG. VIII.23 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, \xi]$

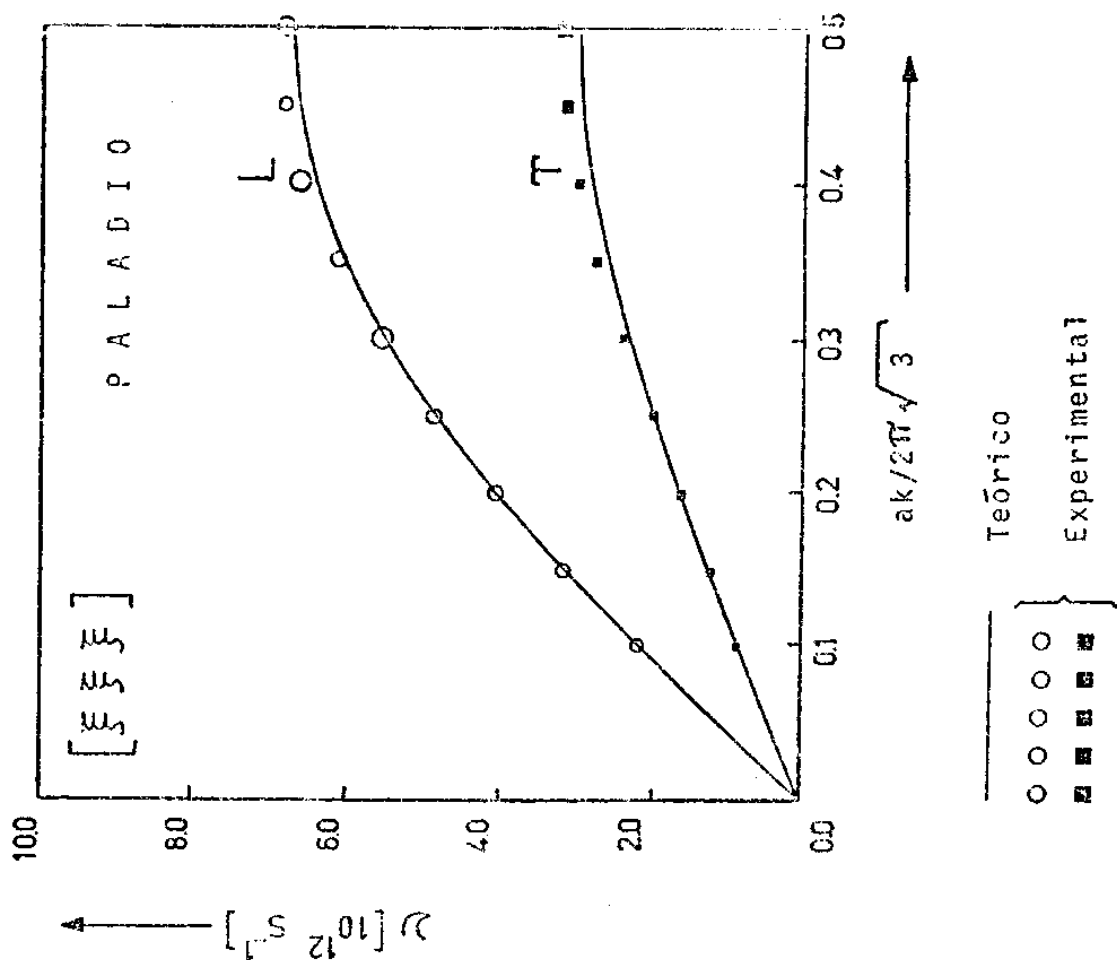


FIG. VIII.24 : Curva $(\theta-T)$

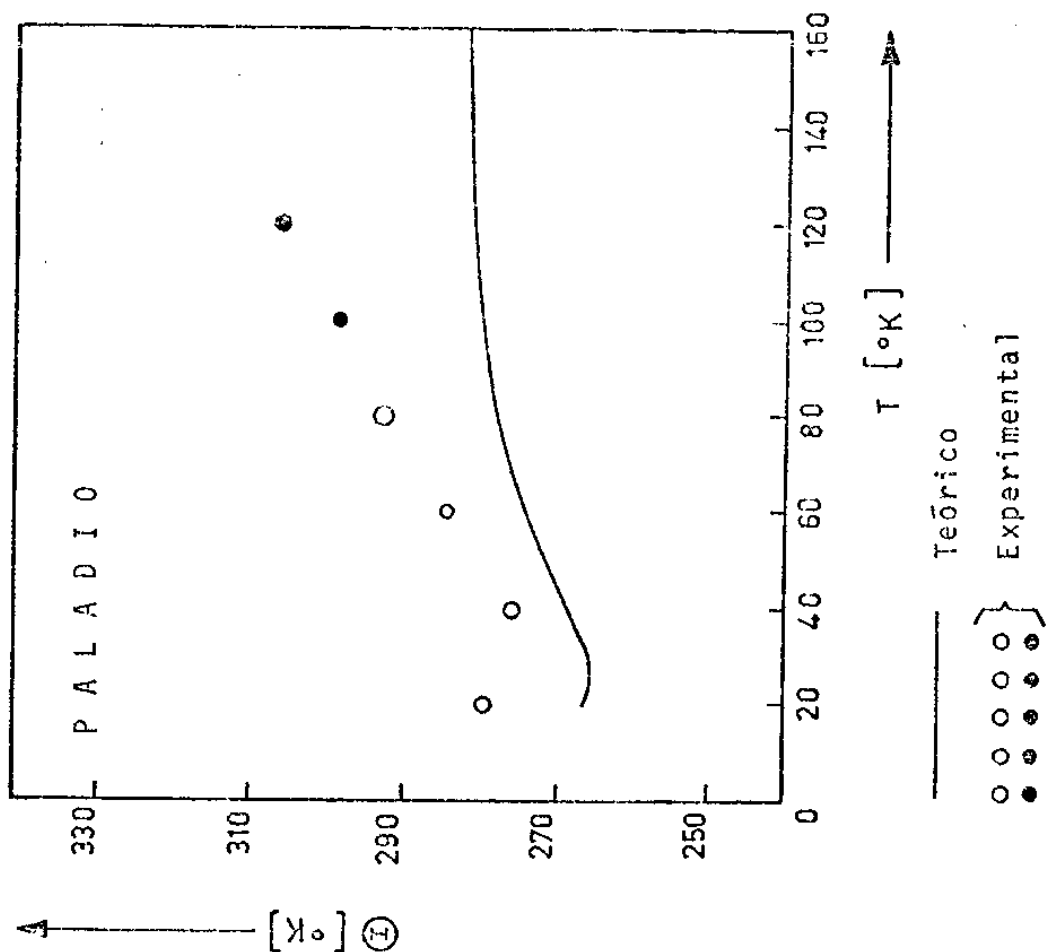


FIG. VIII.25 : Curva de distribuição de frequência $g(\nu)$

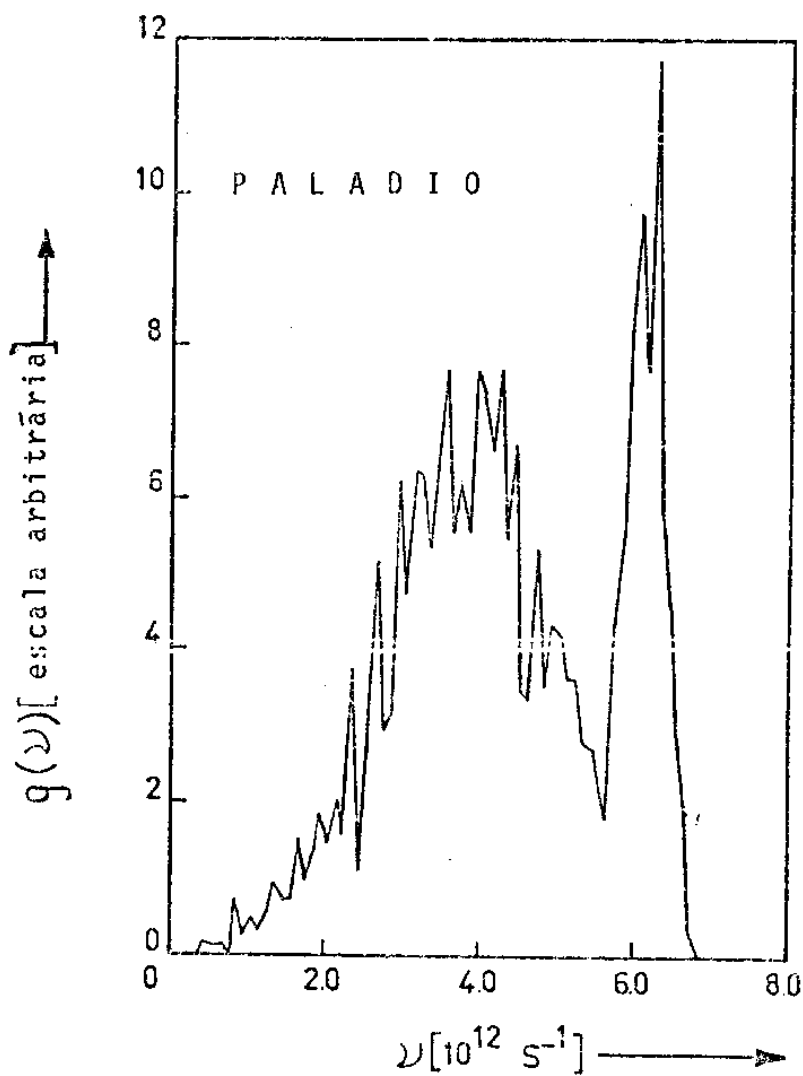


TABELA (VIII.1) : CALORES ESPECÍFICOS PARA O COBRE, NÍQUEL E PRATA ($\text{cal.mol}^{-1}.\text{deg.}^{-2}$)

Elemento	Cobre		Níquel		Prata	
Temp. O.K.	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
10	0.01283		0.005381		0.04851	
20	0.1230	0.110	0.04802	0.04727	0.4326	0.407
30	0.4465	0.399	0.1983		1.215	1.135
40	0.9643		0.5049	0.4568	2.088	1.995
50	1.564	1.459	0.9369		2.855	2.768
60	2.156		1.428	1.337	3.469	3.395
70	2.691		1.924		3.942	
80	3.153	3.050	2.390	2.283	4.305	
90	3.543		2.810		4.585	4.518
100	3.869	3.789	3.180	3.069	4.803	4.754
110	4.140		3.500		4.975	
120	4.366		3.777	3.672	5.112	5.073
130	4.556		4.015		5.222	
140	4.715		4.220		5.313	
150	4.850		4.397		5.388	

TABELA (VIII.2) : CALORES ESPECÍFICOS PARA O ALUMÍNIO E PALÁDIO. (Cal.mol⁻¹.deg⁻²)

Elemento	Alumínio		Paládio	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
10	0.006196		0.02288	
20	0.05179		0.1949	0.170
30	0.1993	0.193	0.6306	
40	0.4898		1.245	1.170
50	0.8913	0.906	1.899	
60	1.346		2.500	2.375
70	1.807		3.032	
80	2.246	2.272	3.473	3.297
90	2.648		3.837	
100	3.009	3.062	4.135	3.948
110	3.327		4.380	
120	3.605		4.583	4.380
130	3.848		4.750	
140	4.060		4.891	
150	4.245		5.009	

FIG. VIII.26 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, 0, 0]$

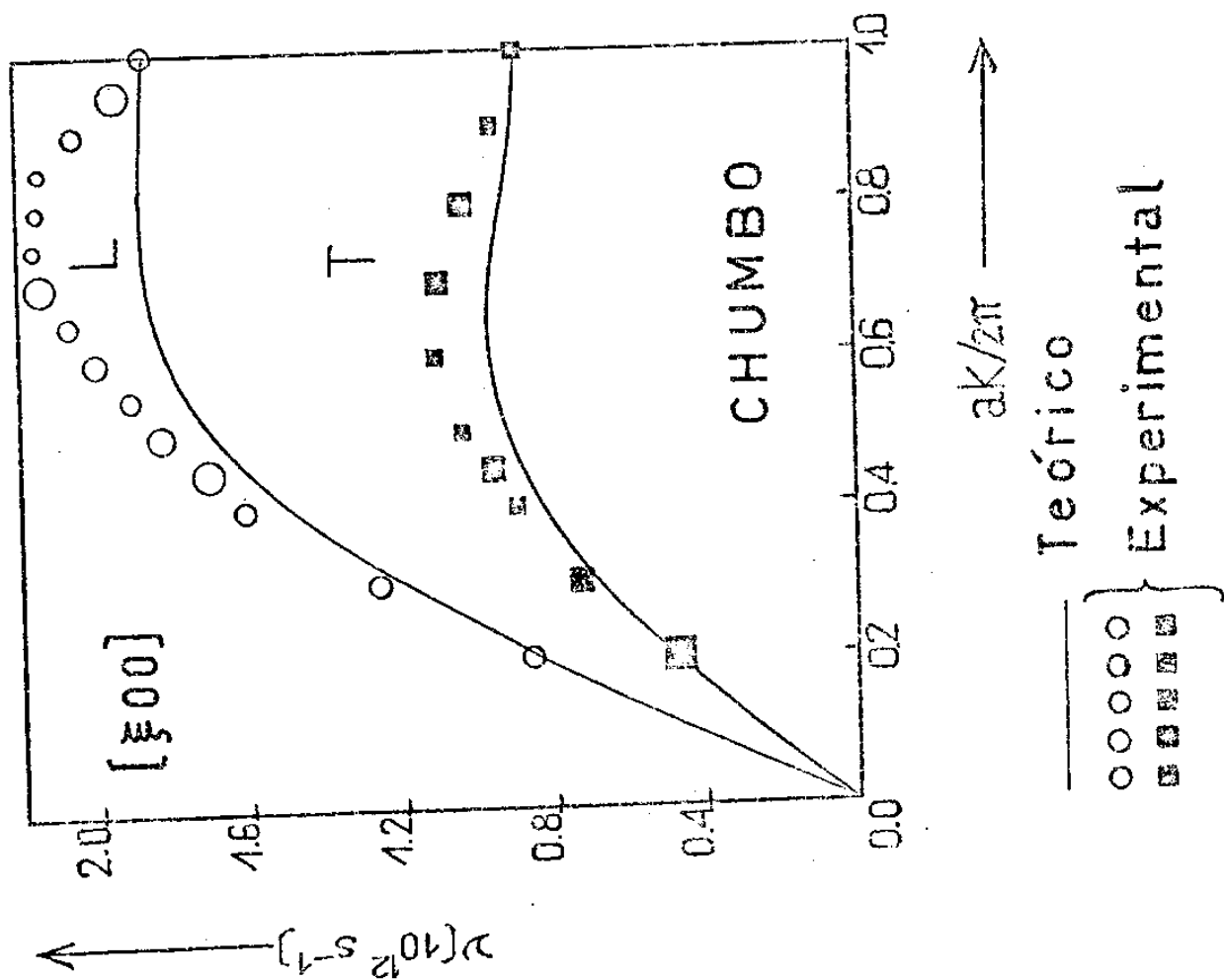


FIG. VIII.27 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, \bar{F}, 0]$

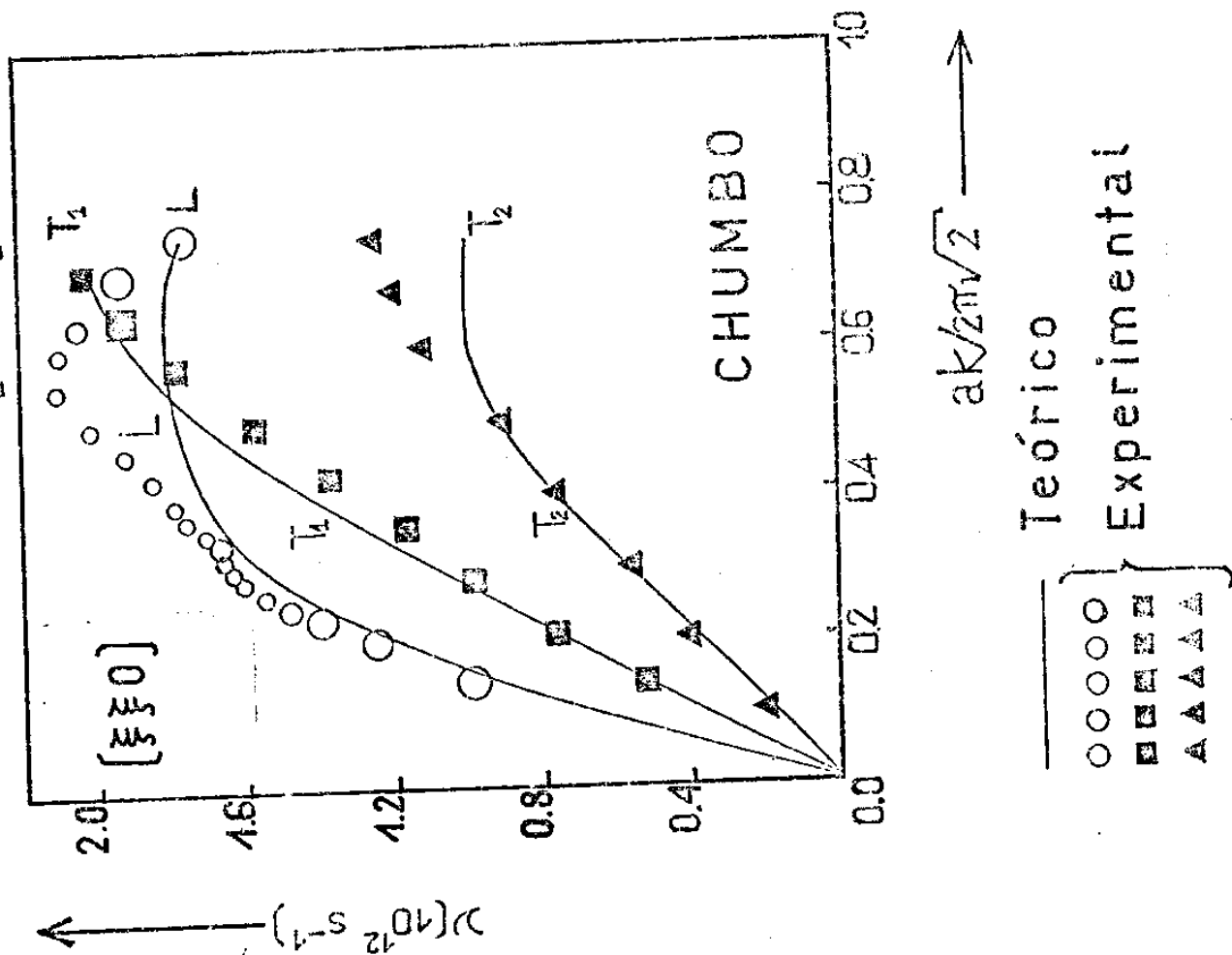


FIG. VIII.28 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$

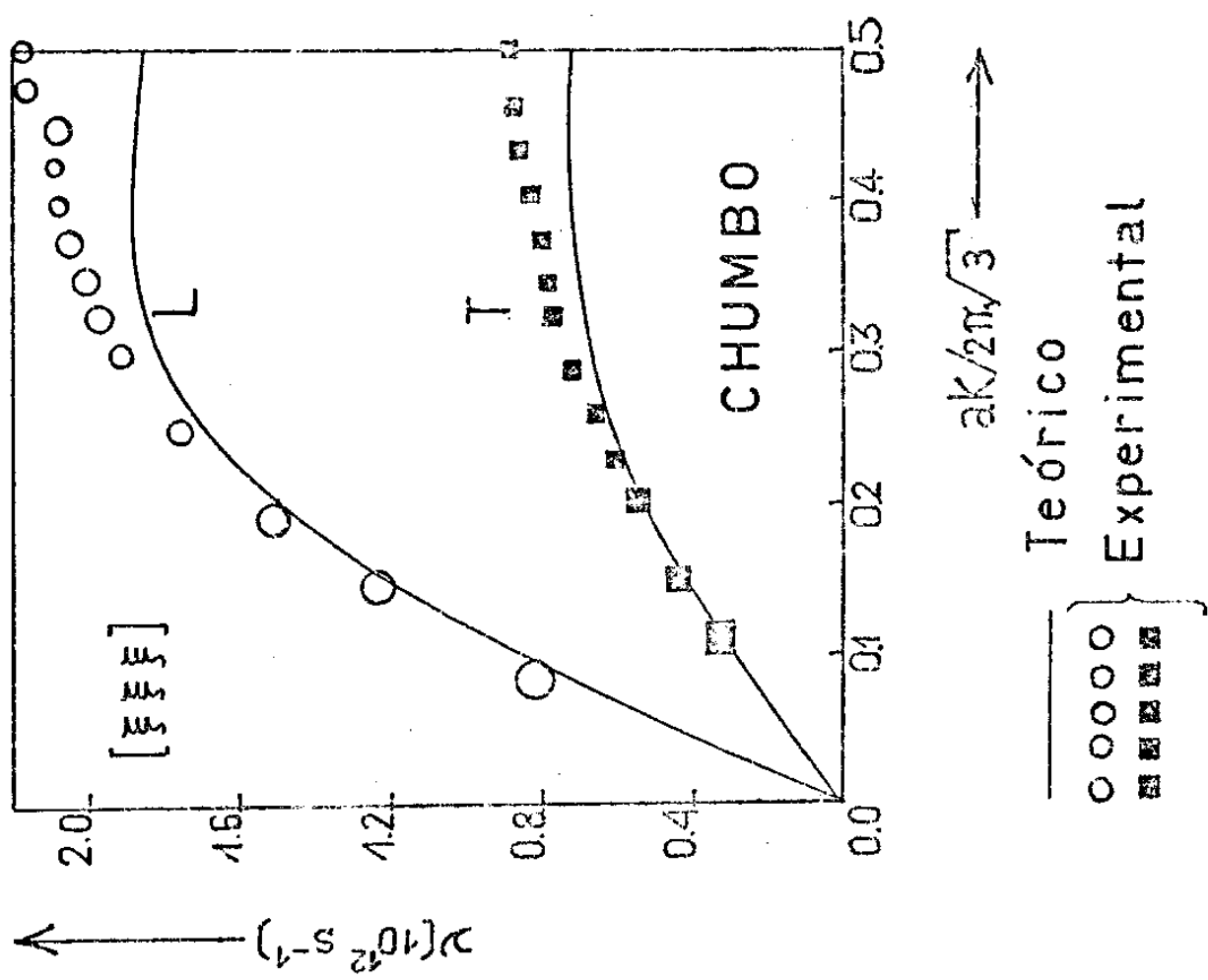


FIG. VIII.29 : Curva $(\theta-T)$

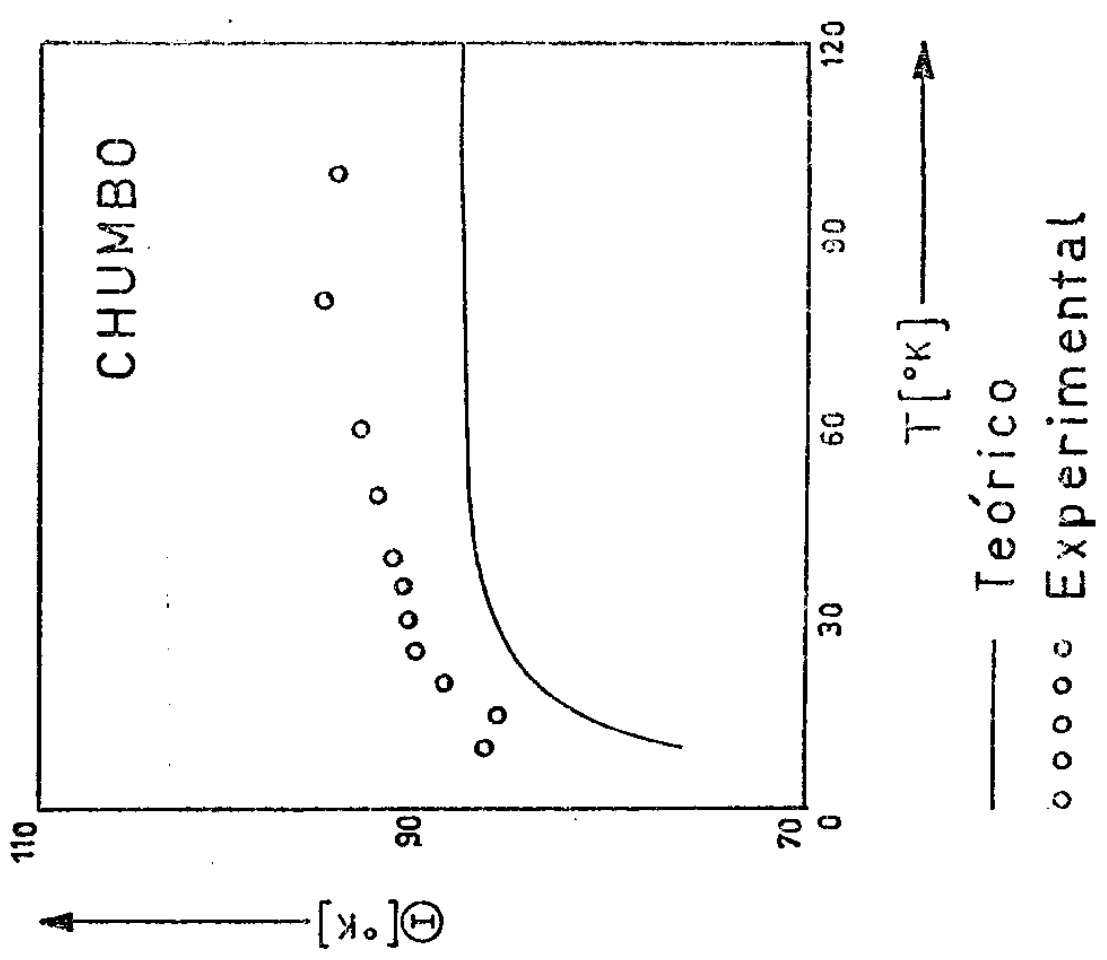


TABELA VIII.3

Calor específico do Chumbo

(cal. mol⁻¹.deg⁻²)

Temperature °K	Teórico C _v	Experimental C _v - γT
10	0.919	0.664
15		1.72
20	2.79	2.61
25		3.33
30	4.05	3.91
35		4.33
40	4.74	4.63
50	5.12	5.03
60	5.35	5.28
70	5.50	
80	5.60	5.54
90	5.67	5.68
100	5.72	
110	5.75	
120	5.78	

FIG. VIII.30.: Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, 0, 0]$

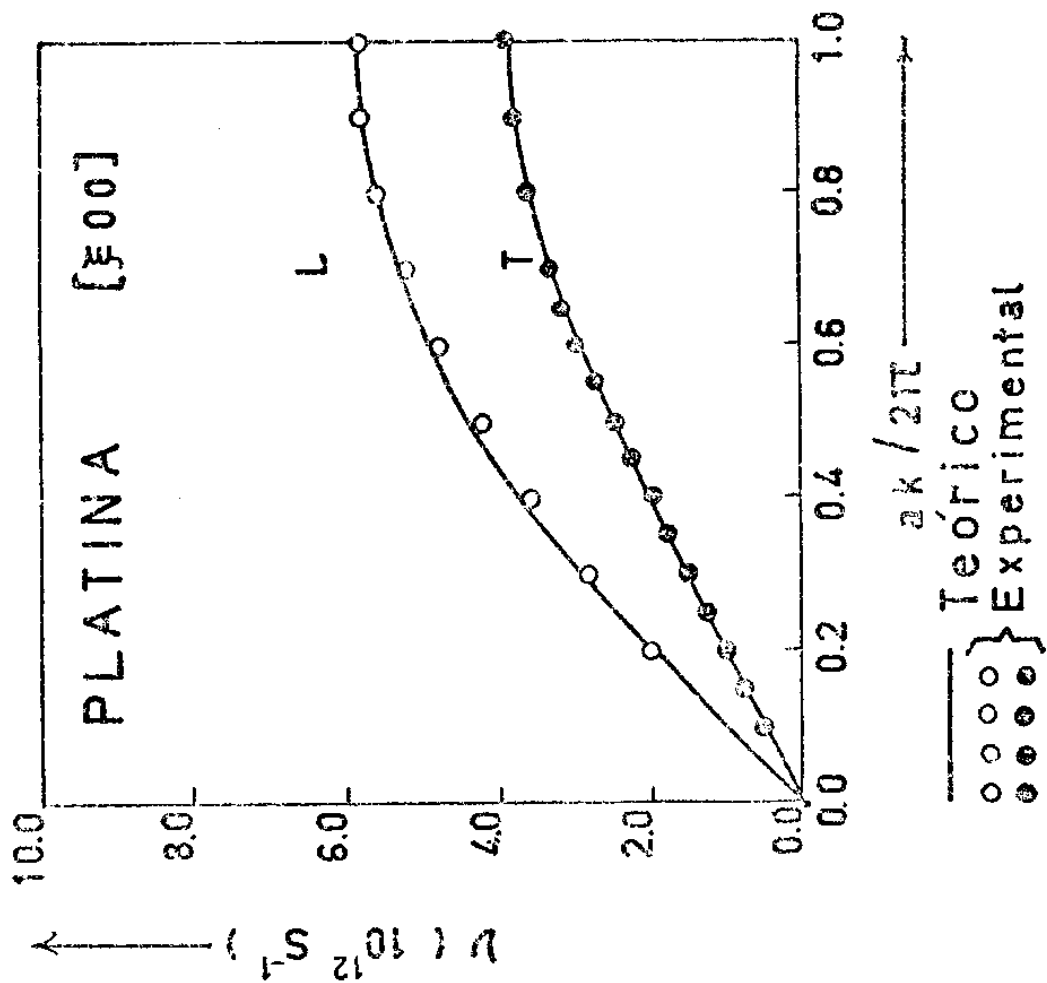


FIG. VIII.31 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, \bar{F}, 0]$

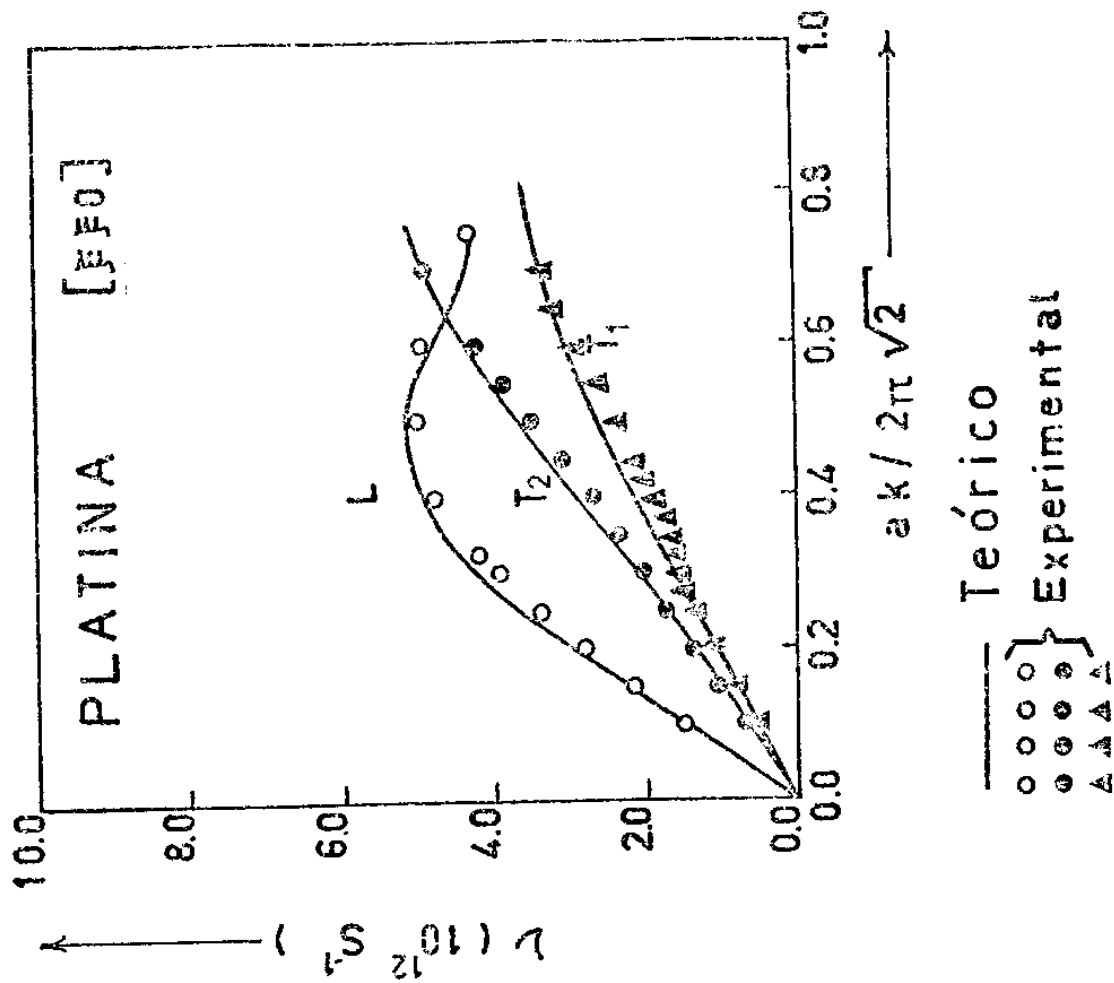


FIG. VIII.32 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$

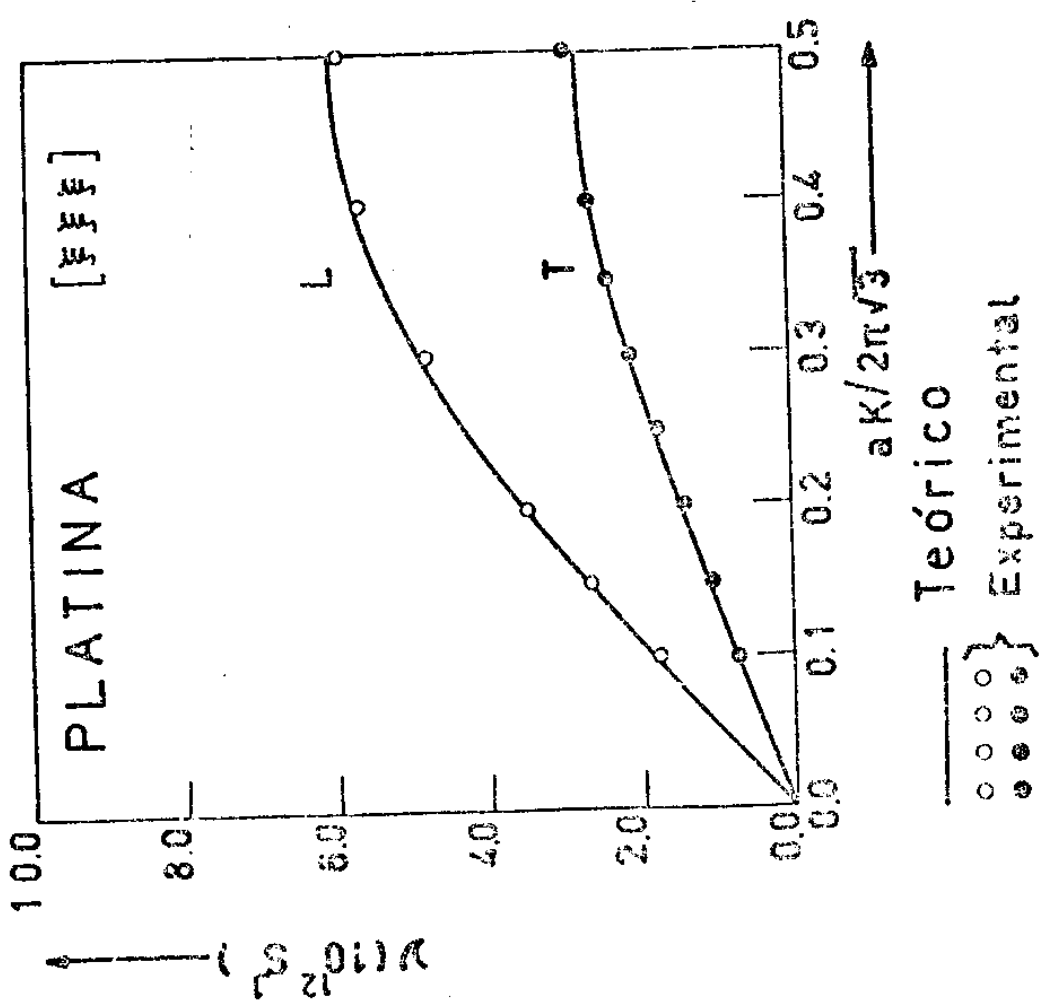


FIG. VIII.33 : Curva $(\theta-T)$

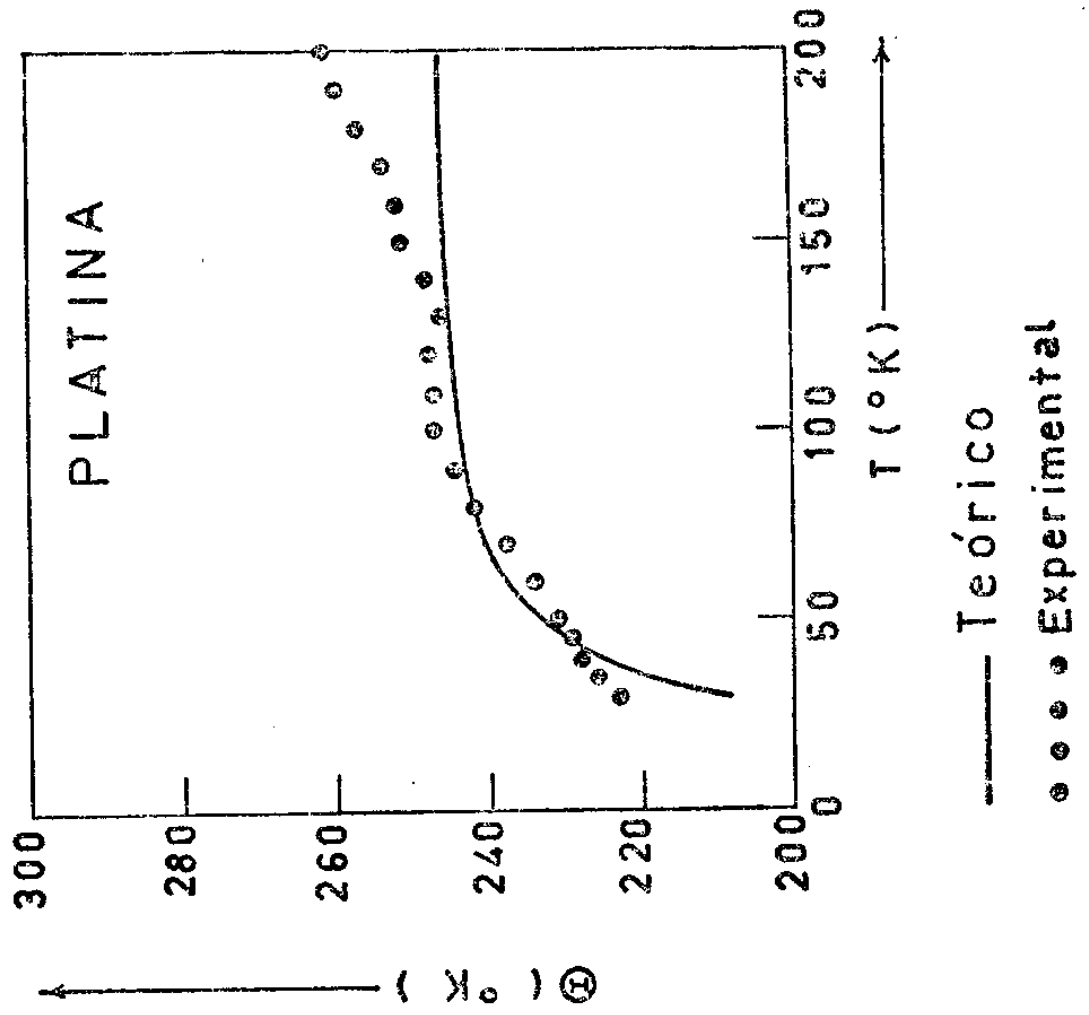
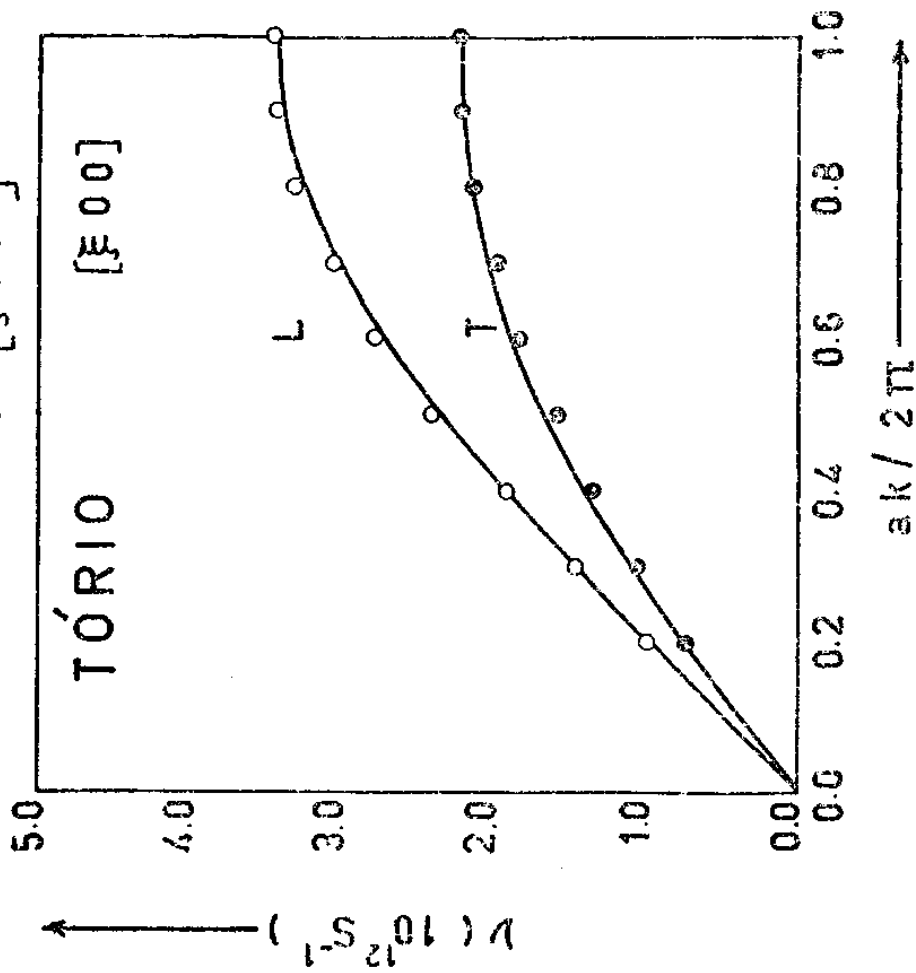
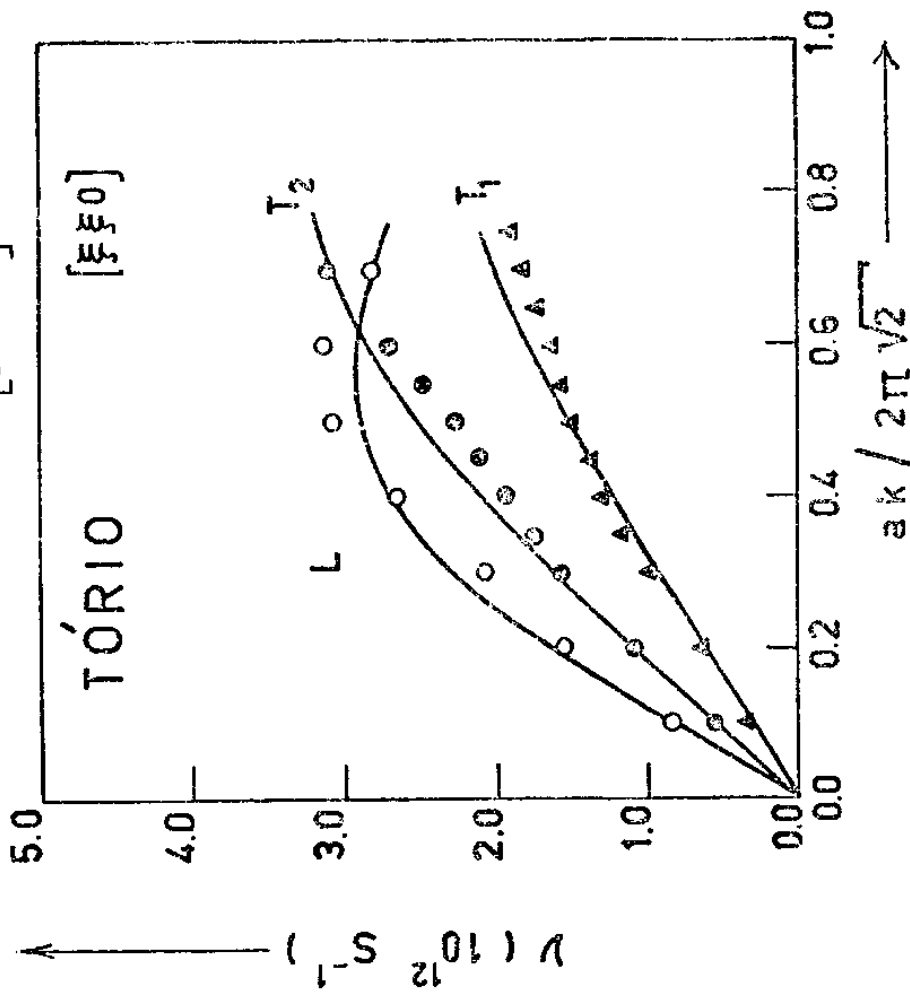


FIG. VIII.34 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{E}, 0, 0]$



Teórico
Experimental

FIG. VIII.35 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{E}, \bar{E}, 0]$



Teórico
Experimental

FIG. VIII.36 : Curva de dispersão ao longo da direção $[F, F, F]$

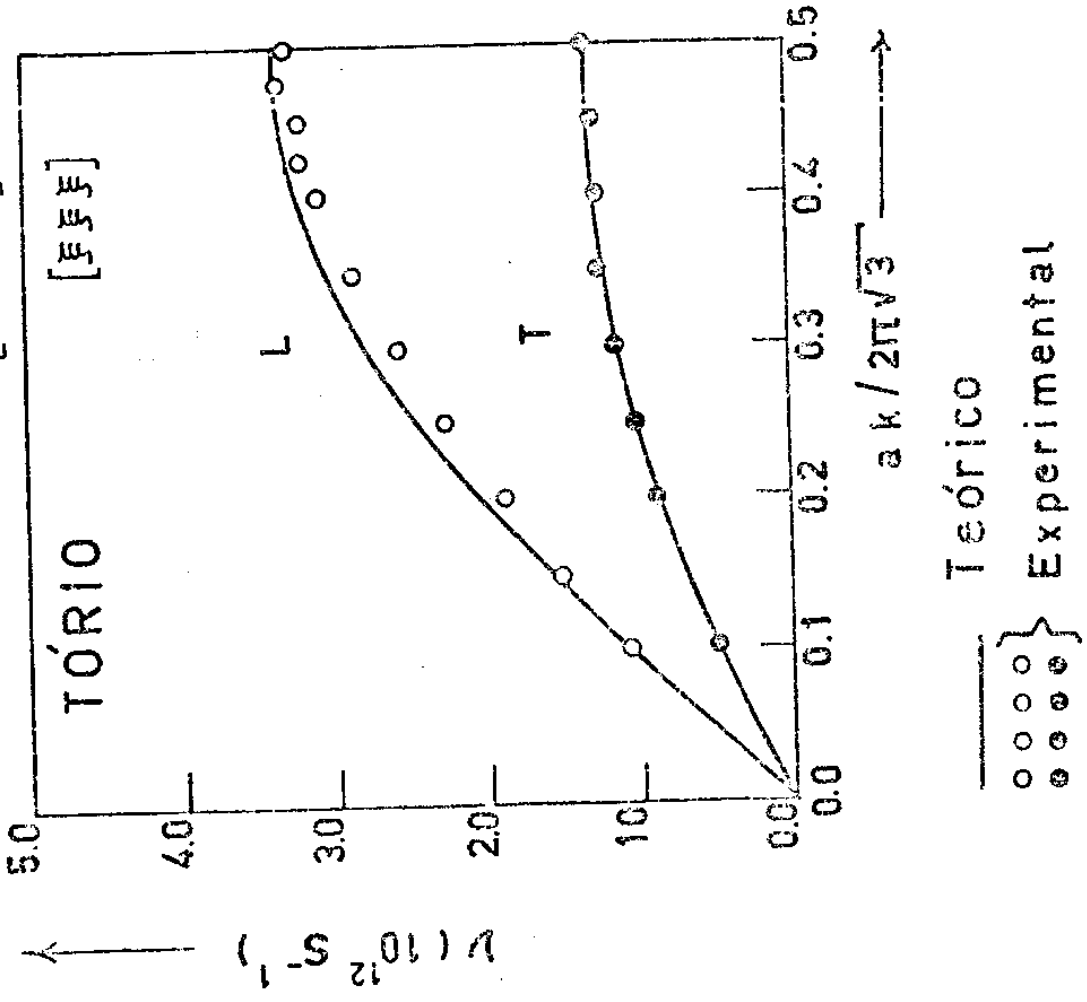
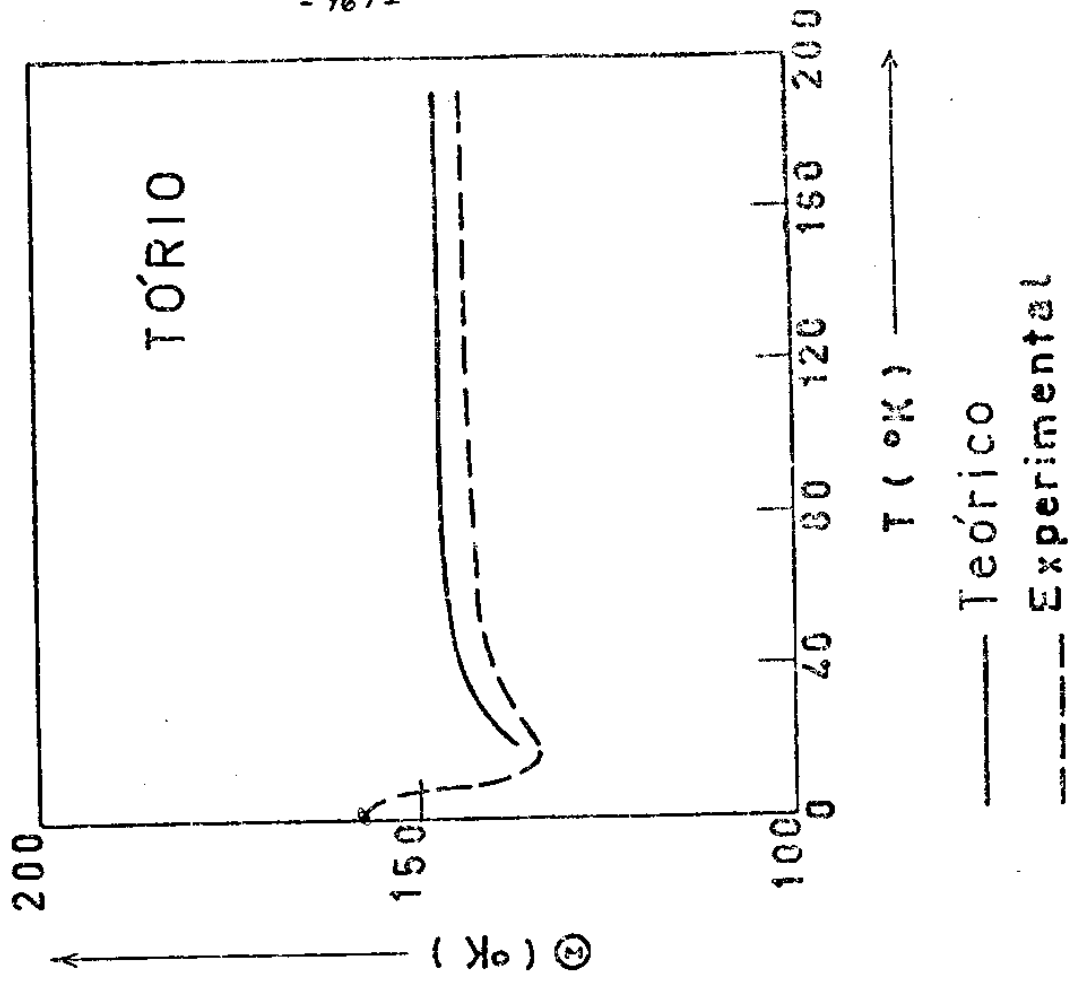


FIG. VIII.37 : Curva $(\theta-T)$



VIII.2 - METAIS CÚBICOS B.C.C.

Para os metais cúbicos b.c.c. : Lítio, Sódio, Potássio e Rubídio foram apresentadas as curvas de dispersão ao longo das principais direções de simetria - figuras (VIII-38,39,40 - 42,43, 44 - 46,47,48 - 50,51,52)- as curvas que dão a variação do calor específico C_v com a temperatura - figura (VIII-54) e as curvas $(\theta - T)$ - figuras (VIII-41,45,49,53).

Para os metais de transição : α -Ferro, Molibdênio, Tungstênio e Crômio foram apresentadas as curvas de dispersão - figuras (VIII-55,56,57 - 59,60,61 - 63,64,65 - 67,68,69) para as principais direções de simetria e as curvas $(\theta - T)$ - figuras (VIII - 58,62,66,70).

A. Lítio

As frequências de fonons para o Lítio foram medidas a temperatura de 98°K por Smith et al.¹⁴⁷ Devido a falta de dados experimentais com relação às constantes elásticas do Lítio a esta temperatura, usamos valores das constantes elásticas medidos a 78°K e apresentados pelo trabalho de Nash e Smith.¹⁴⁸ Apesar desta pequena diferença de temperatura, um estudo das figuras que exibem as curvas de dispersão do Lítio revelam que os resultados teóricos reproduzem muito bem os experimentais havendo um desvio inferior a 5% .

No entanto, os resultados teóricos não são capazes de descrever o cruzamento dos ramos longitudinal e transversal na direção $[\xi, 0, 0]$ apresentado pela curva de dispersão experimental.

Os valores do calor específico C_v experimentais foram medidos por Simon e Swain,¹⁴⁹ Martin,¹⁵⁰ Filby e Martin,¹⁵¹ e Roberts.¹⁵² Os re

sultados teóricos foram comparados com os valores medidos por Martin,¹⁵⁰ e, Simon e Swain.¹⁴⁹ O valor do coeficiente de calor específico eletrônico γ foi tomado do trabalho de Martin.¹⁵³

Os valores de C_v obtidos teoricamente apresentam uma excelente concordância com os valores experimentais dos dois trabalhos citados acima. Quanto a curva ($\theta - T$), a curva teórica reproduz muito bem a forma da curva experimental, principalmente para temperaturas mais baixas. As discrepâncias aqui são da ordem de 4%.

B. Sódio

Para o Sódio, houve também, a mesma dificuldade de encontrar os valores das constantes elásticas medidas na mesma temperatura das frequências de fonons.

As frequências de fonon foram medidas a 90°K por Woods et al⁷⁹ e as constantes elásticas foram avaliadas experimentalmente, a 78°K, por Quimby e Siegel.¹⁵⁴

A concordância entre os resultados teóricos e os experimentais é excelente e as discrepâncias que há entre os dois resultados, principalmente, ao longo dos ramos transversais das direções $[\xi, \xi, 0]$ e $[\xi, \xi, \xi]$, são inferiores a 3%.

Quanto ao calor específico C_v , seus valores experimentais foram medidos por Martin,¹⁵⁵ Simon e Zeidler,¹⁵⁶ Filby e Martin,¹⁵¹ Roberts,¹⁵² e, Parkinson e Quarrington.¹⁵⁷ Os nossos resultados teóricos, concordam muito bem com os valores experimentais, os quais foram obtidos dos trabalhos de Martin,¹⁵⁵ e, Simon e Zeidler,¹⁵⁶ usados para comparação, porque cobrem um amplo intervalo de temperatura.

O valor do coeficiente de calor específico eletrônico $\gamma = 330 \mu \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ foi obtido do trabalho de Martin.¹⁵⁸

A curva teórica ($\theta - T$) para o Sódio, reproduz o curso - inteiro da curva experimental havendo uma discrepância da ordem - de 2% . A curva teórica exibe um bom acordo com os resultados ex-
perimentais de Simon e Zeidler¹⁵⁶ em altas temperaturas e com os re-
sultados de Filby e Martin¹⁵¹ em baixas temperaturas.

C. Potássio

As frequências de fonons experimentais usadas para compa-
ração com os valores obtidos teoricamente foram medidas por Cowley
et al⁹⁰ a 9°K enquanto que os valores das constantes elásticas fo-
ram medidos a 4.2°K por Marquardt e Trivisonno.¹⁵⁹ Os valores teóri-
cos obtidos, pelo presente modelo, apresentam pequenas discrepân-
cias, principalmente, ao longo do ramo transversal da direção -
[ξ, ξ, ξ] mas não chegam a ser superiores a 4%. Em geral, nas
principais direções de simetria, a concordância é excelente não
sendo possível a comparação para o ramo transversal T_1 da direção
[$\xi, \xi, 0$] porque não encontramos dados experimentais para este ra-
mo.

Os calores específicos C_v foram obtidos experimentalmen-
te por Simon e Zeidler¹⁵⁶, Krier et al,¹⁶⁰ Roberts,¹⁵² Filby e Martin,¹⁵¹ e
Lien e Phillips.¹⁶¹

Para comparação com os resultados teóricos escolhemos os
resultados de Krier et al,¹⁶⁰ e, Filby e Martin¹⁵¹ por darem cobertura-
a um maior intervalo de temperatura.

O coeficiente de calor específico eletrônico $\gamma = 497\mu \text{ cal}$
 $\text{mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ foi obtido do trabalho de Filby e Martin.¹⁶²

Tanto a curva que exibe a variação de C_v com a temperatu-
ra como a curva ($\theta - T$) teóricas estão em excelente concordância-
com as respectivas curvas experimentais, principalmente em tempe-

raturas mais altas quando os valores de Θ tendem para uma saturação. O desvio apresentado pela curva teórica ($\Theta - T$), em relação à experimental é da ordem de 2% .

D. Rubídio

As frequências de fonon para o Rubídio foram medidas a 120°K por Copley et al¹⁶³ enquanto que as constantes elásticas foram avaliadas experimentalmente a 80°K por Roberts e Meistener¹⁶⁴. O uso dos valores das constantes elásticas a 80°K para a obtenção das frequências de fonon do Rubídio não conduziu a bons resultados - quando comparados aos valores experimentais. Fizemos, então, uma extrapolação dos valores das constantes elásticas a 120°K considerando os resultados de Copley et al.¹⁶³ Mesmo assim os resultados, para as frequências, não chegaram a ser muito melhores. Copley et al¹⁶³ puseram uma dúvida no seu valor experimental para a constante elástica C_{11} . Variamos, então, arbitrariamente, o valor de C_{11} e encontramos que um valor 8% maior do que o valor de C_{11} predito por Copley et al¹⁶³ dava excelentes resultados para as relações de dispersão do Rubídio. Entretanto, a nossa escolha conduz a um valor para C_{11} , muito próximo do resultado predito teoricamente por Baily (ver Huntington)¹⁶⁵. Com isto, os resultados teóricos para as curvas de dispersão quase que reproduzem literalmente os resultados experimentais, com pequenas discrepâncias ao longo do ramo transversal da direção $[\xi, \xi, 0]$ e também próximo ao limite da zona de Brillouin na direção $[\xi, \xi, \xi]$.

Os valores de C_v para o Rubídio foram determinados experimentalmente por Lien e Phillips¹⁶¹, Filby e Martin¹⁵¹, e Manchester¹⁶⁶. Os resultados de Filby e Martin¹⁵¹ foram escolhidos para comparação com nossos resultados teóricos, também porque cobrem um mais am -

plo intervalo de temperatura. O coeficiente de calor específico eletrônico teve seu valor também dado pelas medidas de Filby e Martin.¹⁶²

A curva teórica para C_V reproduz muito bem a curva experimental até, aproximadamente, a temperatura de 180°K , além da qual os valores teóricos de C_V tendem a se manter constantes enquanto que os valores experimentais tendem a crescer.

Quanto a curva $(\theta - T)$, os resultados teóricos, também, são muito bons havendo um desvio da ordem de 2% em relação aos experimentais. Aqui, também, tal como para o Potássio, a concordância entre os dois resultados torna-se mais acentuada para temperaturas mais altas.

E. α -Ferro

Os valores experimentais das frequências de fonon para o α -Ferro foram obtidos do trabalho de Brockhouse et al.⁸³, medidos a temperatura ambiente, enquanto que as constantes elásticas, a partir do trabalho de Rayne e Chandrasekhar,¹⁶⁷ a mesma temperatura.

Como revelam as figuras, as curvas de dispersão teóricas exibem uma excelente concordância com as experimentais, ao longo das três direções de simetria, havendo pequenas discrepâncias ao longo dos ramos transversais das direções $[\xi, \xi, 0]$ e $[\xi, \xi, \xi]$ mas, em geral, são da ordem de 5%.

Os valores experimentais do calor específico C_V para o α -Ferro foram obtidos do trabalho de Dyckaerts¹⁶⁸ enquanto que o coeficiente de calor específico eletrônico $\gamma = 11.7 \times 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ foi obtido do trabalho de Dixon et al.¹⁶⁹ Para levar em conta a contribuição spin-onda, presente no α -Ferro, o respec-

tivo coeficiente $C_m = 1.15 \times 10^{-5} \text{ cal. mol}^{-1} \text{ deg}^{-5/2}$ foi obtido do trabalho de Dixon et al.¹⁶⁹

A curva ($\theta - T$) apresenta bons resultados teóricos comparados aos experimentais e as discrepâncias são da ordem de 3%.

F. Molibdênio

Os valores experimentais das frequências de fonon, usados para comparação com os resultados teóricos, foram obtidos do trabalho de Woods et al e medidos à temperatura ambiente e os valores das constantes elásticas obtidos do trabalho de Featherston e Neighbours a mesma temperatura.¹⁷⁰ A concordância dos resultados teóricos com os experimentais é muito boa. O máximo desvio entre os valores teóricos em relação aos experimentais, para os ramos longitudinais, ocorre na direção $[\xi, 0, 0]$ e é da ordem de 6% . Para os ramos transversais, o maior desvio ocorre também na direção $[\xi, 0, 0]$ e é da ordem de 5% .

Quanto aos valores experimentais do calor específico C_v do Molibdênio, estes foram obtidos do trabalho de Clusius e Franzosini e o seu coeficiente de calor específico eletrônico¹⁷² $\gamma = 5.0 \times 10^{-4} \text{ cal. mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ foi obtido do trabalho de Walcott.¹⁷³

A curva ($\theta - T$) teórica reproduz muito bem o curso da curva experimental, principalmente para temperaturas mais baixas, aumentando-se a discrepância para temperaturas mais altas, mas em nenhum caso, no intervalo de temperatura estudado, chega a ser superior a 5% .

G. Tungstênio

As frequências de fonon para o Tungstênio foram determi-

85

nadas experimentalmente por Chen e Brockhouse⁸⁵ e foram medidas à temperatura ambiente e como valores experimentais das constantes elásticas foram usados os fornecidos por Featherston e Neighbours¹⁷¹ à mesma temperatura.

As curvas de dispersão teóricas, em geral, estão em excelente concordância com as experimentais, exceto para alguns vetores de onda, próximos ao limite da zona de Brillouin, na direção $[\xi, \xi, 0]$, onde o desvio é da ordem de 7%, considerando-se os ramos transversais.

Os valores do calor específico C_v , para este metal, foram obtidos experimentalmente por Clusius e Franzosini¹⁷², e o coeficiente de calor específico eletrônico $\gamma = 2.7 \times 10^{-4}$ cal. mol⁻¹ . deg⁻², foi o valor tomado também do trabalho de Clusius e Franzosini¹⁷².

Quanto a curva $(\Theta - T)$ há muito pouca discrepâncias entre os resultados teóricos e os experimentais, reproduzindo a curva teórica, todo o curso da curva experimental, havendo um pequeno desvio da ordem de 1%.

H. Crômio

Os valores experimentais das frequências de fonons para o Crômio foram determinados por Moller e Mackintosh¹⁷⁴ e Shaw e Muhlestein¹⁷⁵. Os resultados teóricos do presente trabalho foram comparados com os de Shaw e Muhlestein¹⁷⁵, obtidos à temperatura-ambiente, por ser um dos mais recentes. Os valores experimentais das constantes elásticas foram dados pelo trabalho de Bolef e Klerk¹⁷⁶, também à temperatura ambiente.

Os resultados teóricos, para as curvas de dispersão, re

produzem muito bem os valores experimentais e as discrepâncias - são, em geral, inferiores a 8% .

Quanto as curvas (Θ - T), os resultados teóricos, apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais de Clusius e Franzosini¹⁷⁷ e as discrepâncias não superam a 8% o que ocorre na região de temperaturas superiores a 120°K.

FIG. VIII.38 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{x}, 0, 0]$

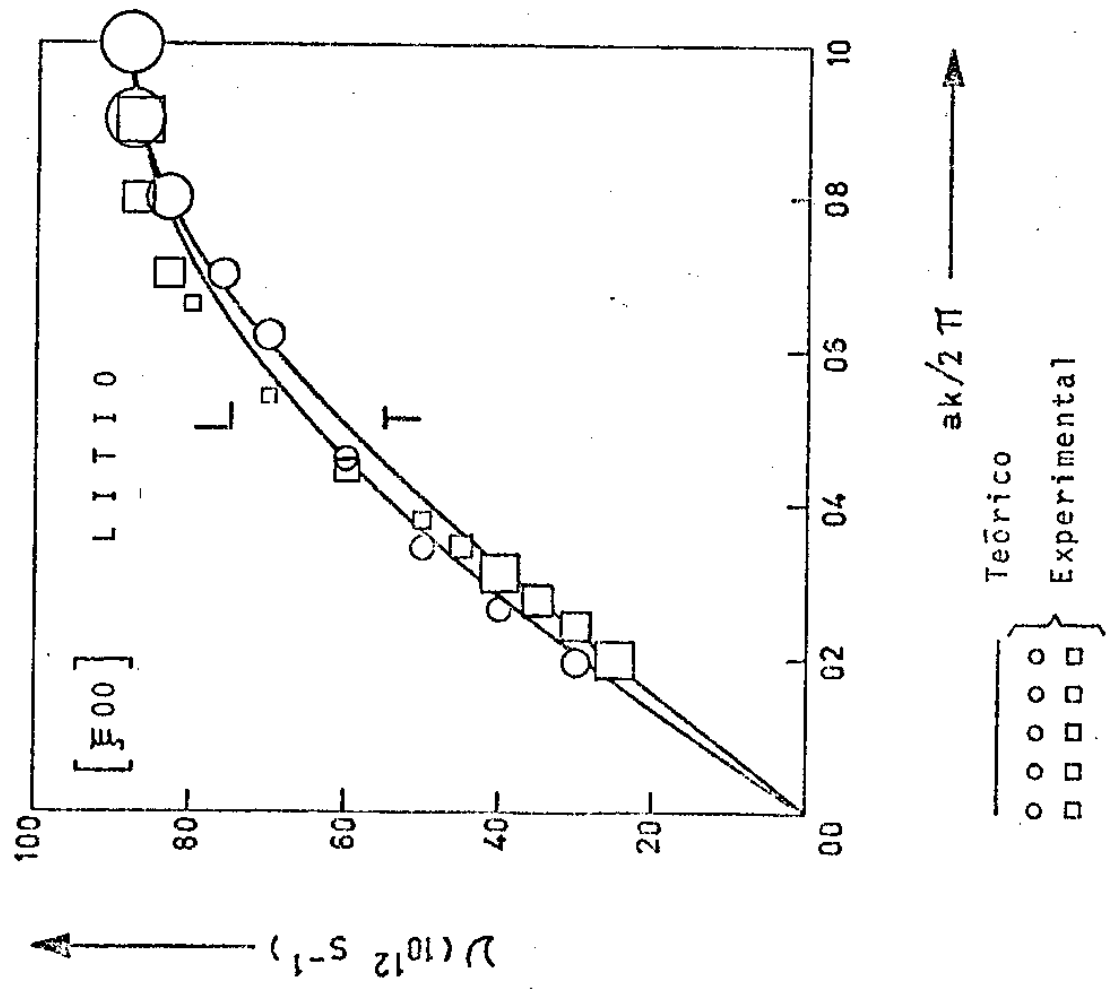


FIG. VIII.39 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{x}, \bar{x}, 0]$

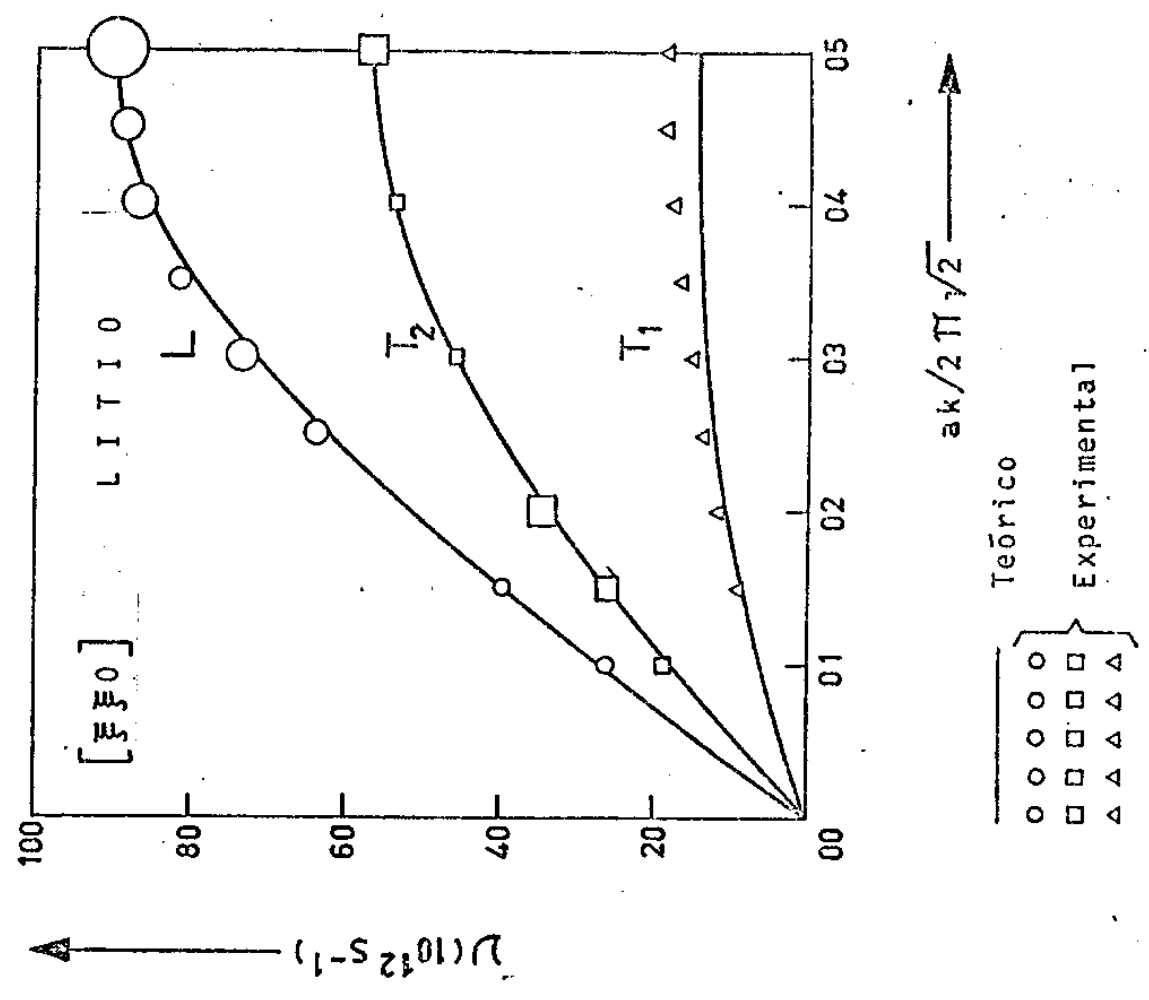


FIG. VIII.40 : Curva de dispersão ao longo da direção $[F, F, F]$

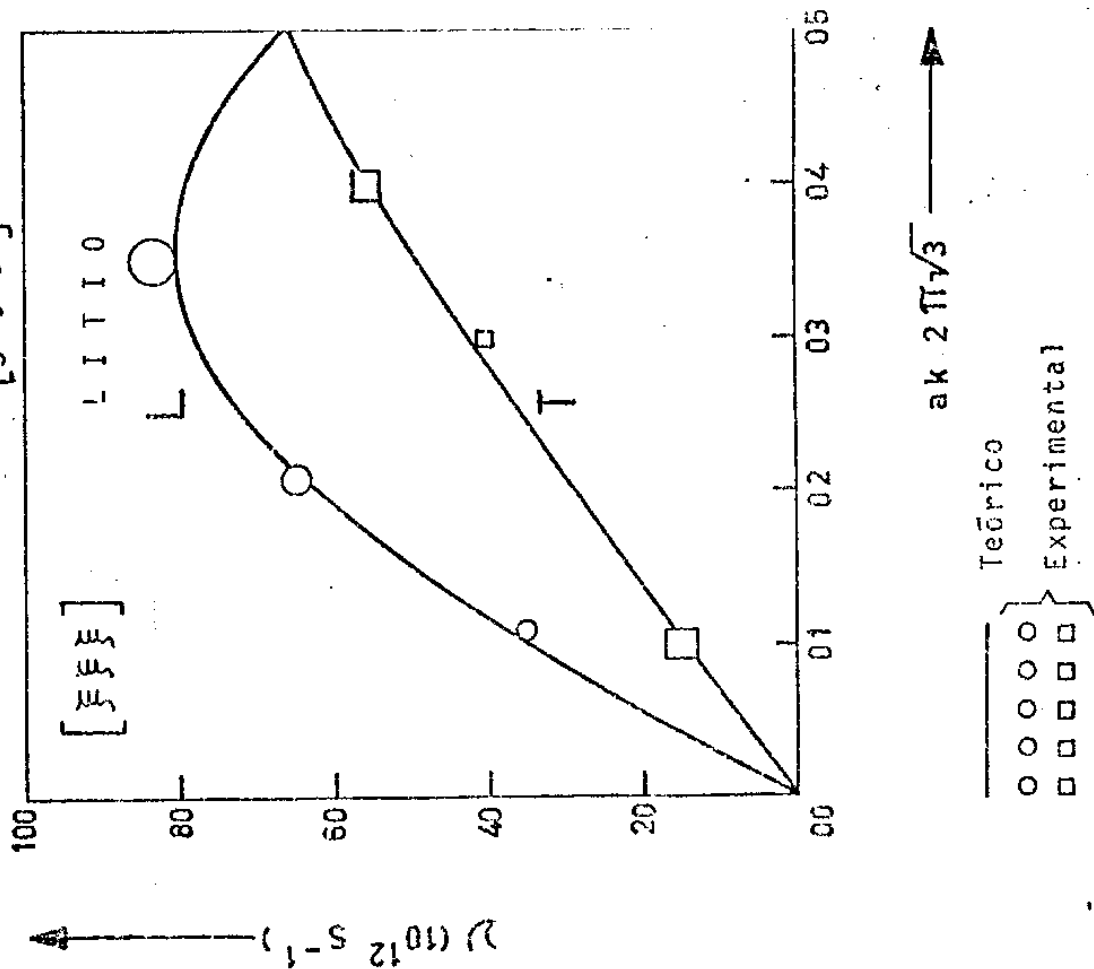


FIG. VIII.41 : Curva $(\theta-T)$

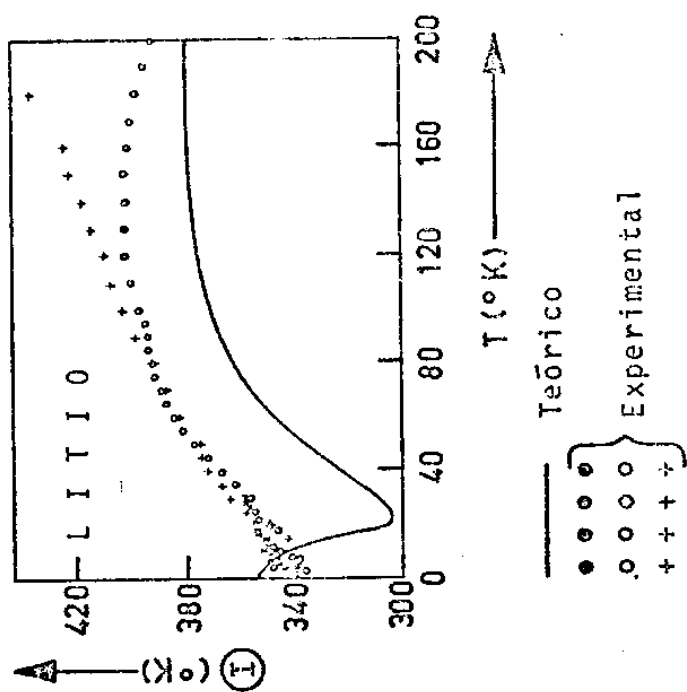


FIG. VIII.42 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, 0, 0]$

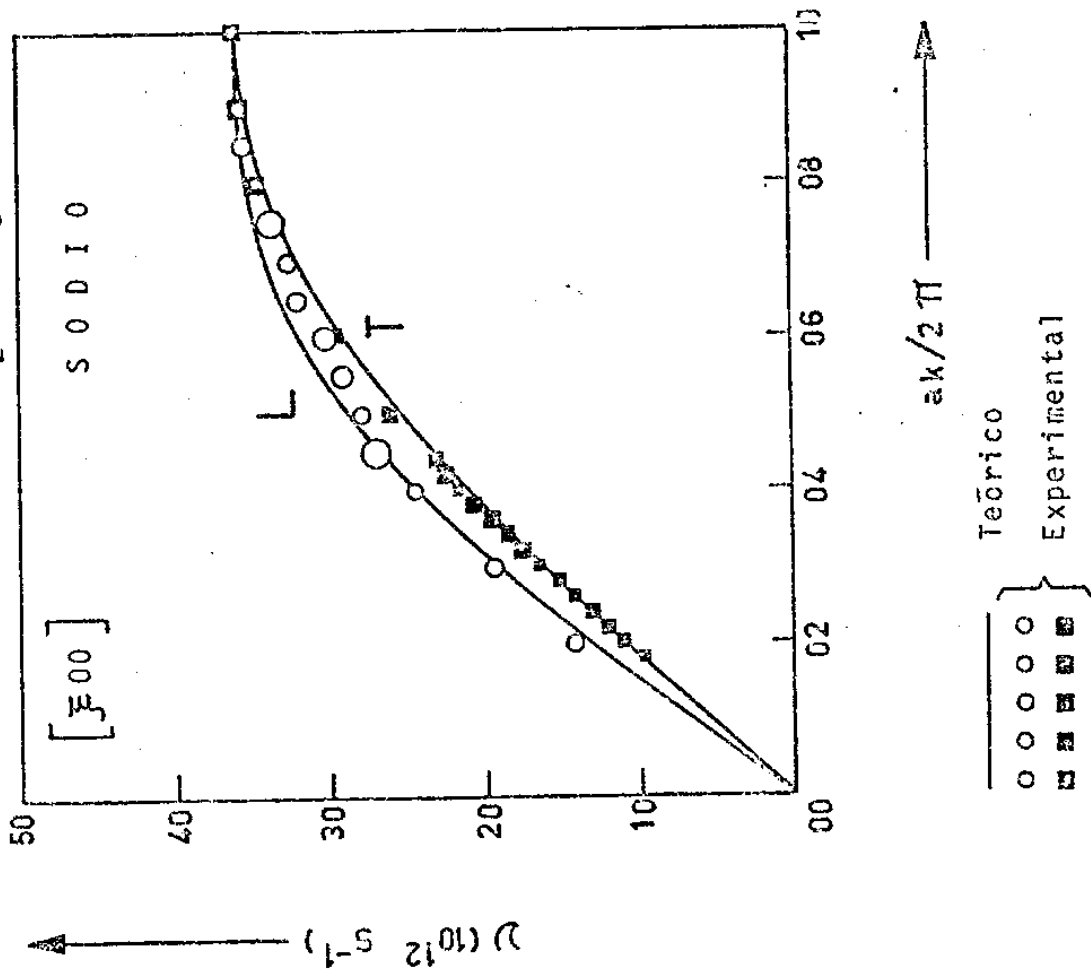


FIG. VIII.43 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{F}, \bar{F}, 0]$

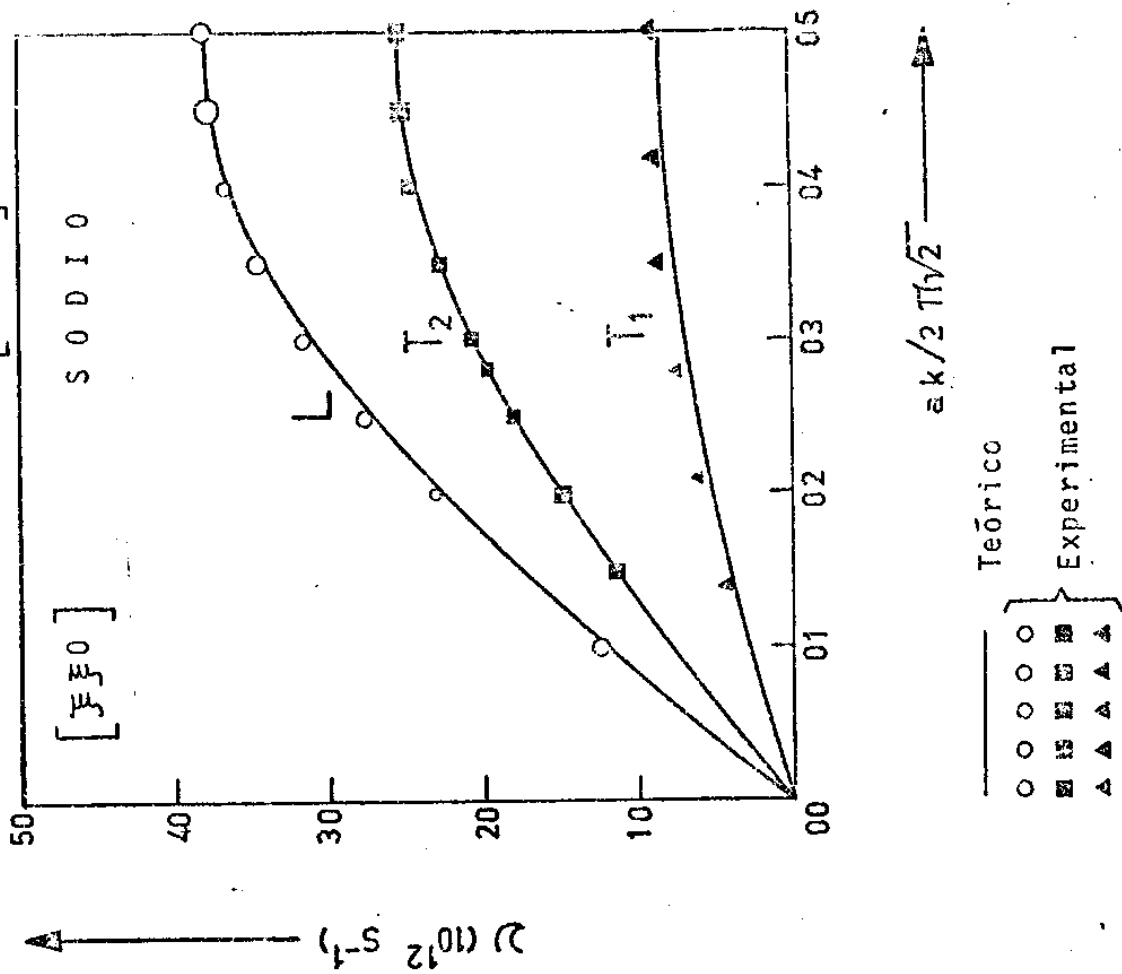


FIG. VIII.44 : Curva de dispersão ao longo
da direção $[F, F, F]$

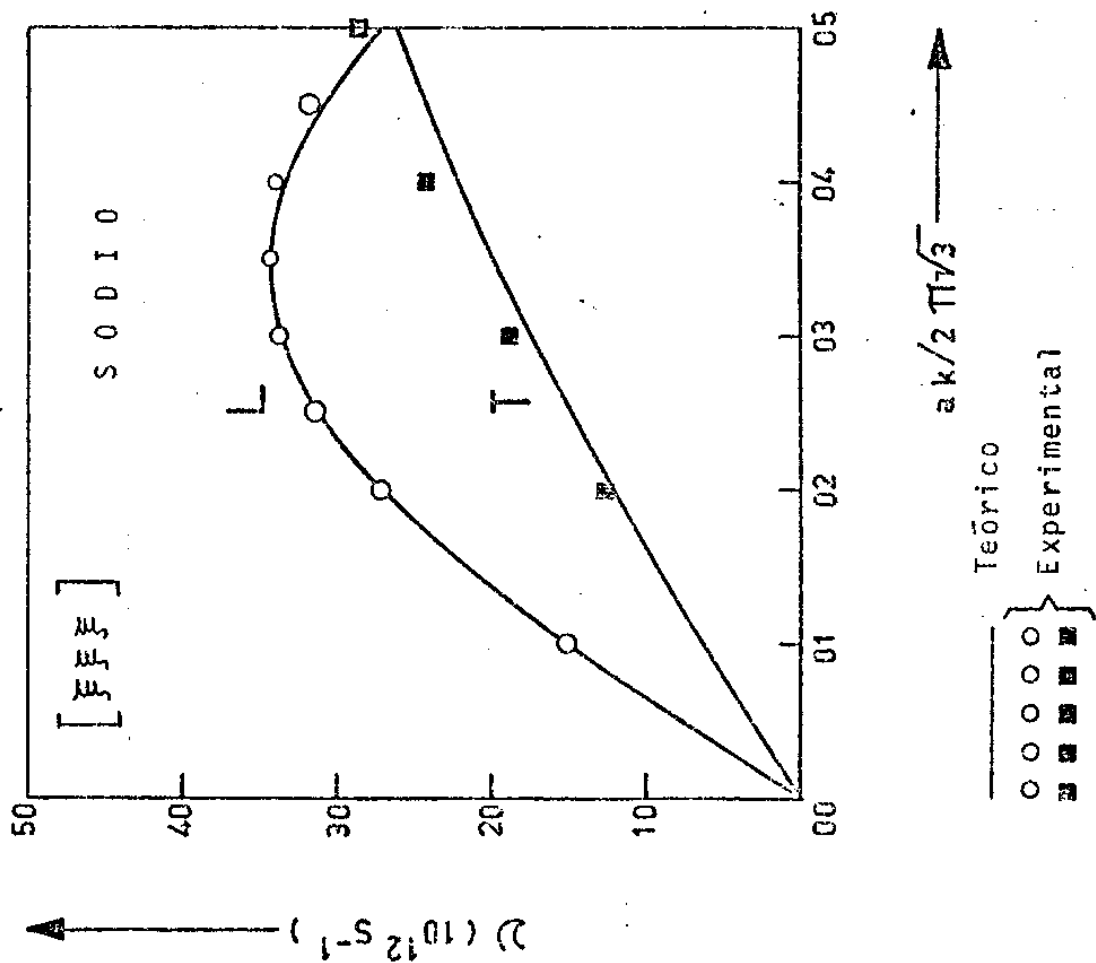


FIG. VIII.45 : Curva $(\theta-T)$

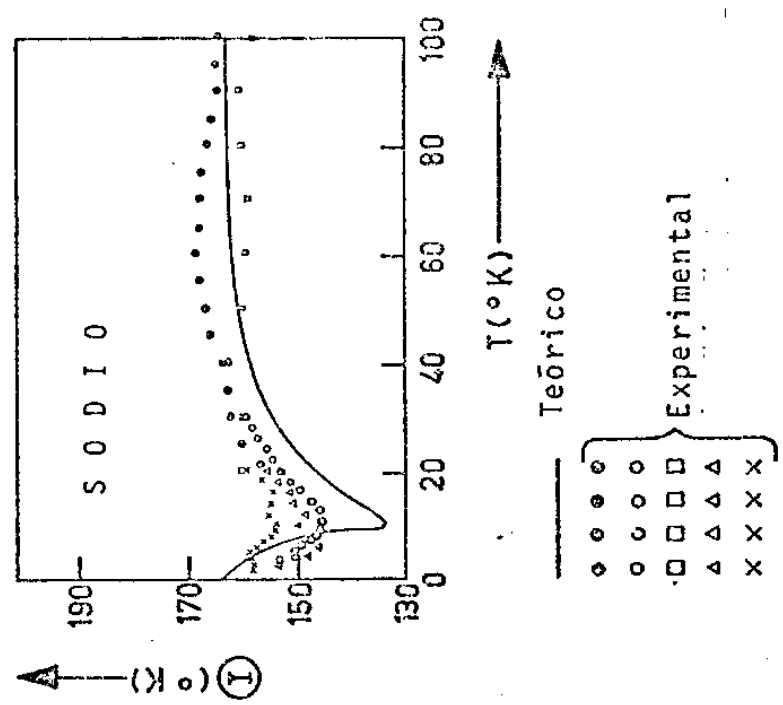


FIG. VIII.46 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{x}, 0, 0]$

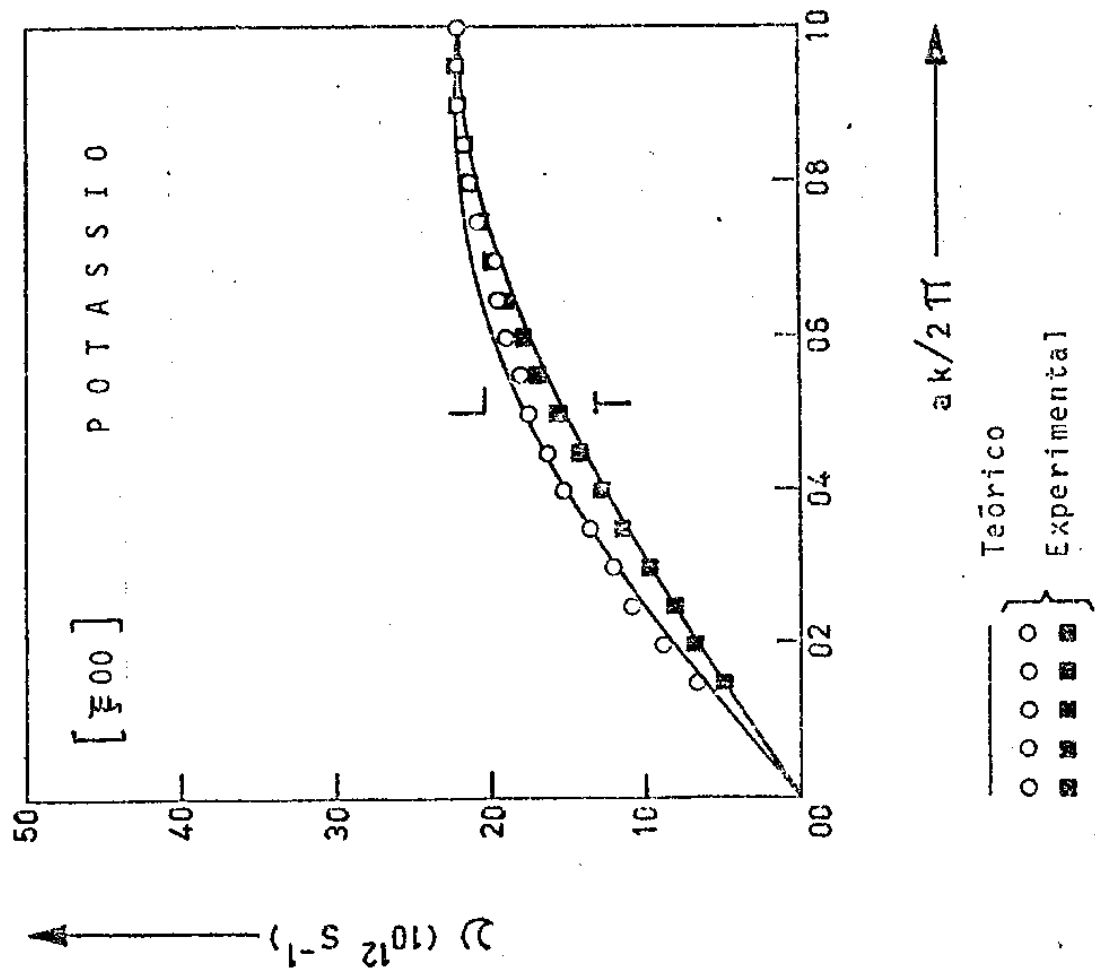


FIG. VIII.47 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{x}, \bar{x}, 0]$

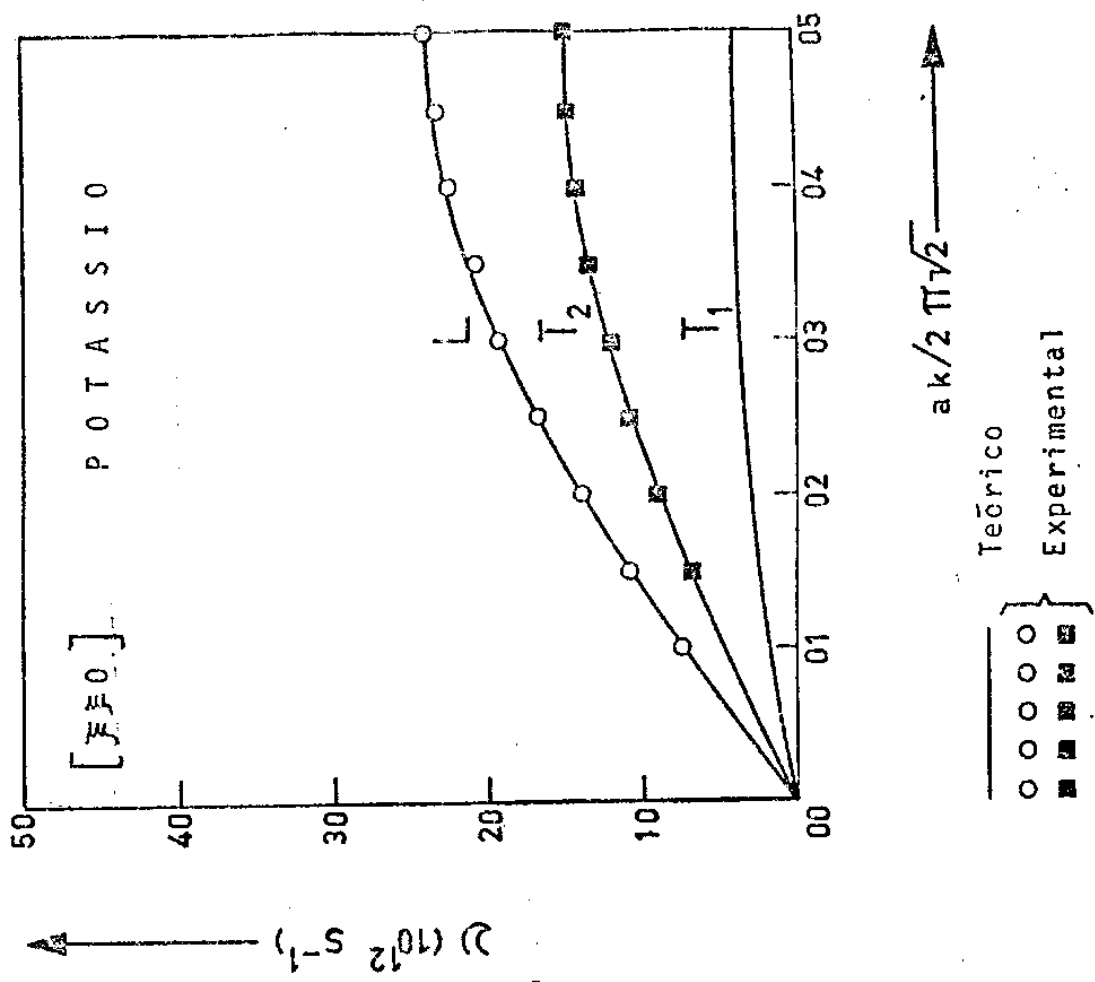


FIG. VIII.48 : Curva de dispersão ao longo da direção $[F, F, F]$

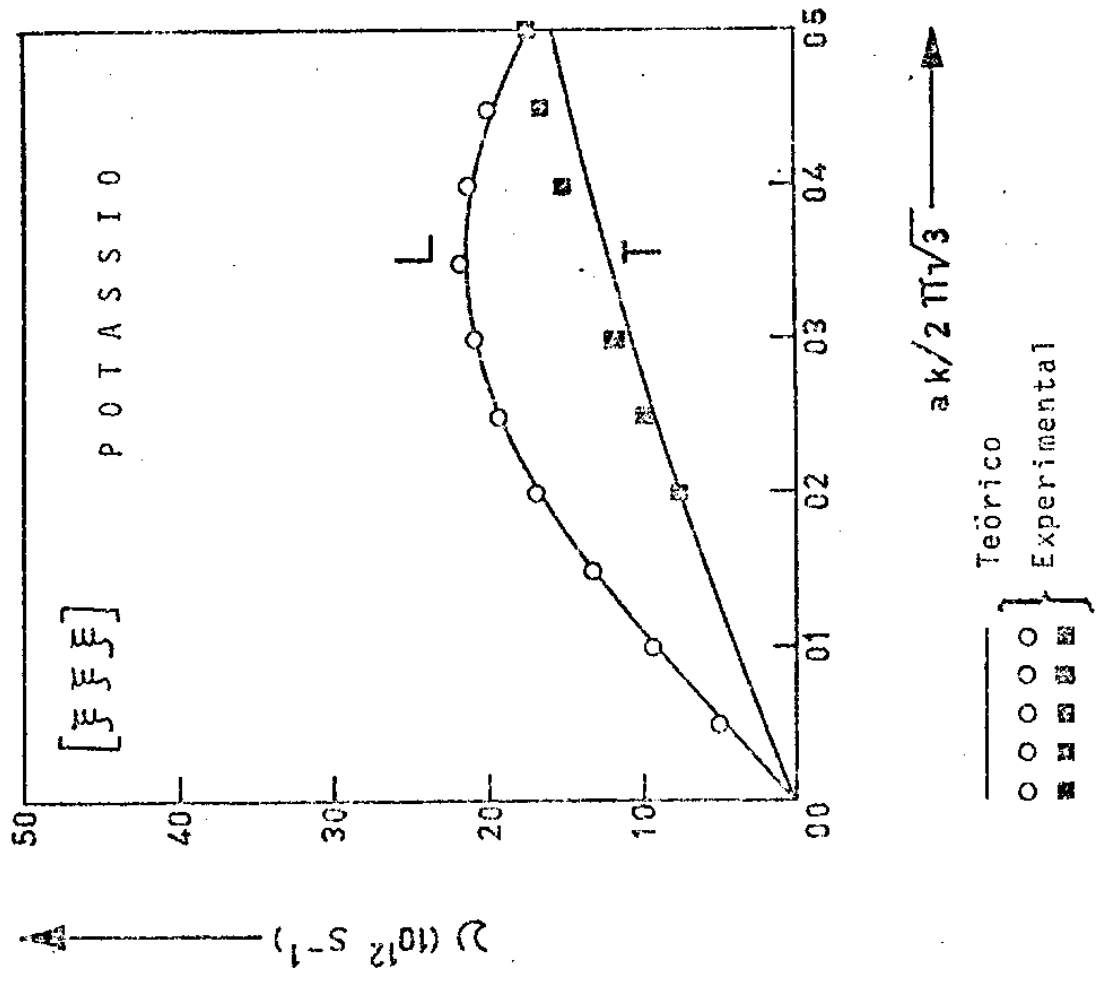


FIG. VIII.49 : Curva $(\theta-T)$

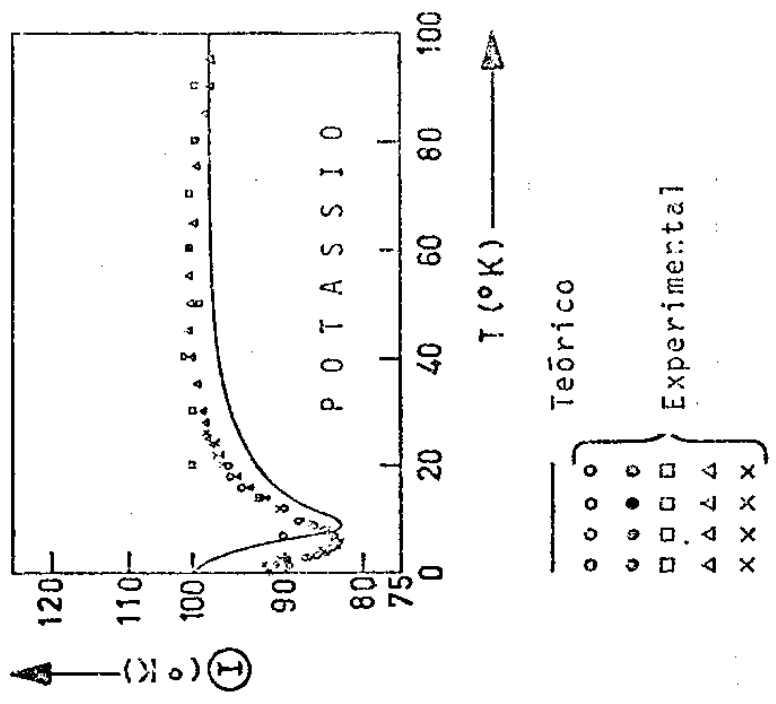


FIG. VIII.50 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, 0, 0]$

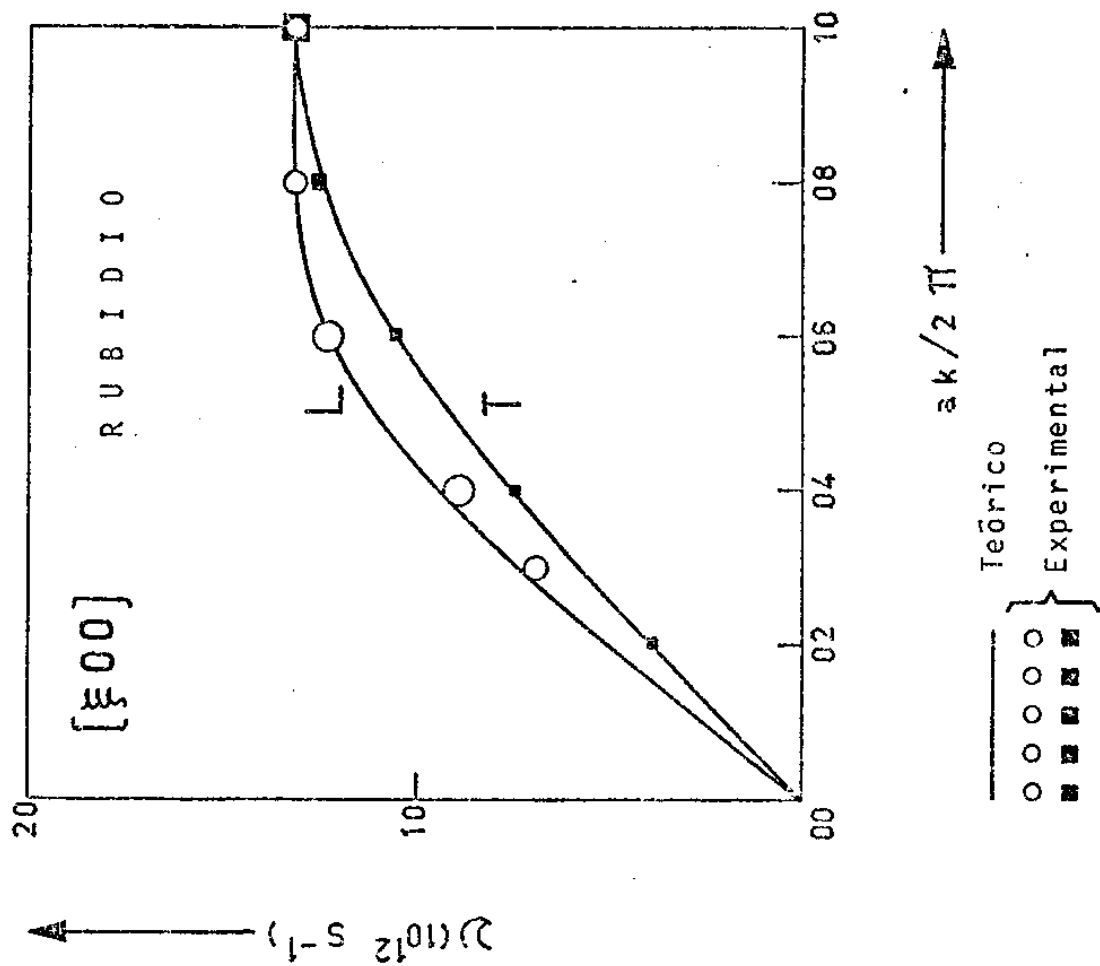


FIG. VIII.51 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, 0]$

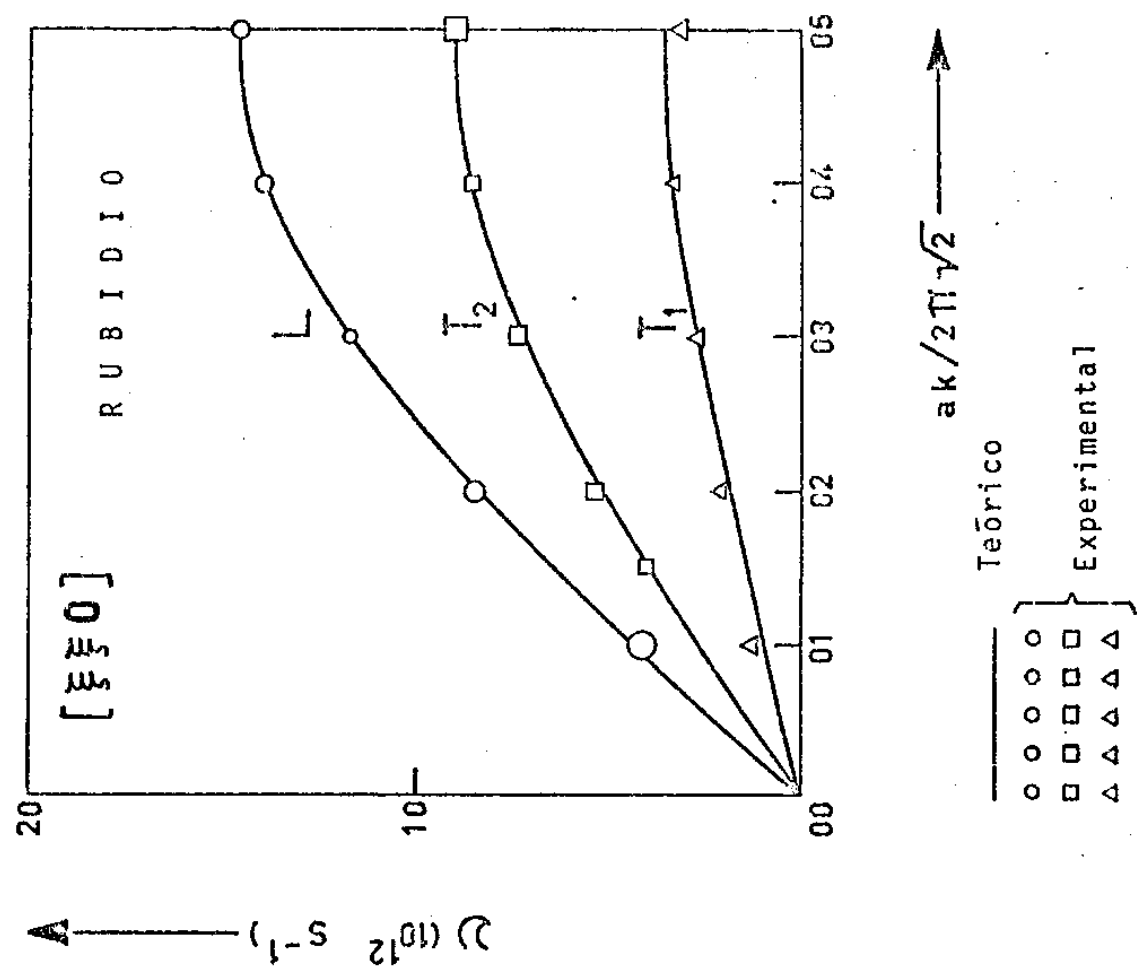


FIG. VIII.52 : Curva de dispersão ao longo da direção. $[F, F, F]$

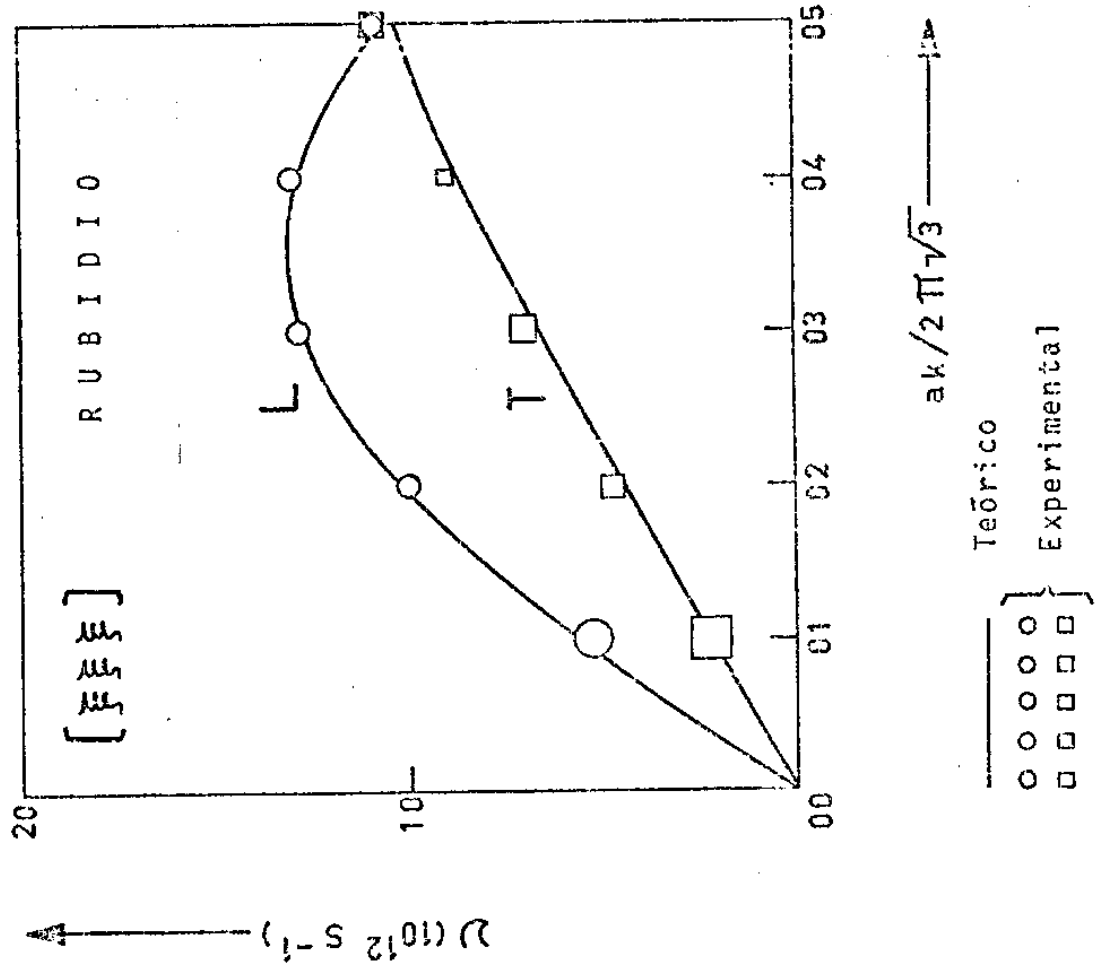


FIG. VIII.53 : Curva $(\theta-T)$

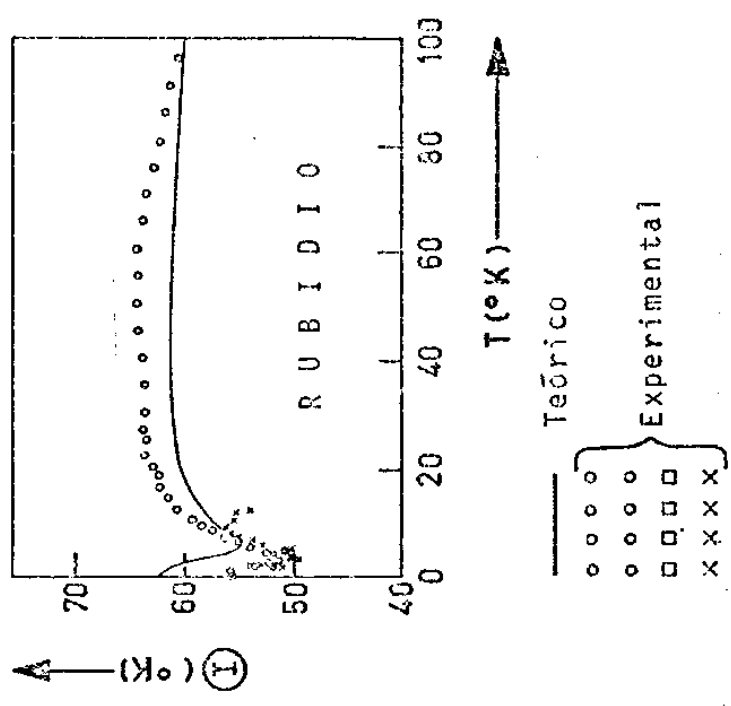


FIG. VIII.54 : Curva($C_v - T$) dos metais alcalinos

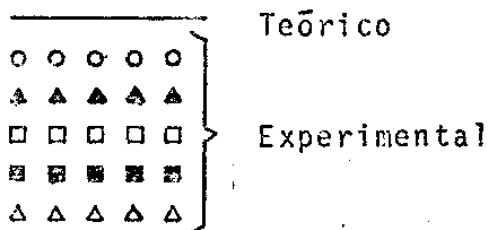
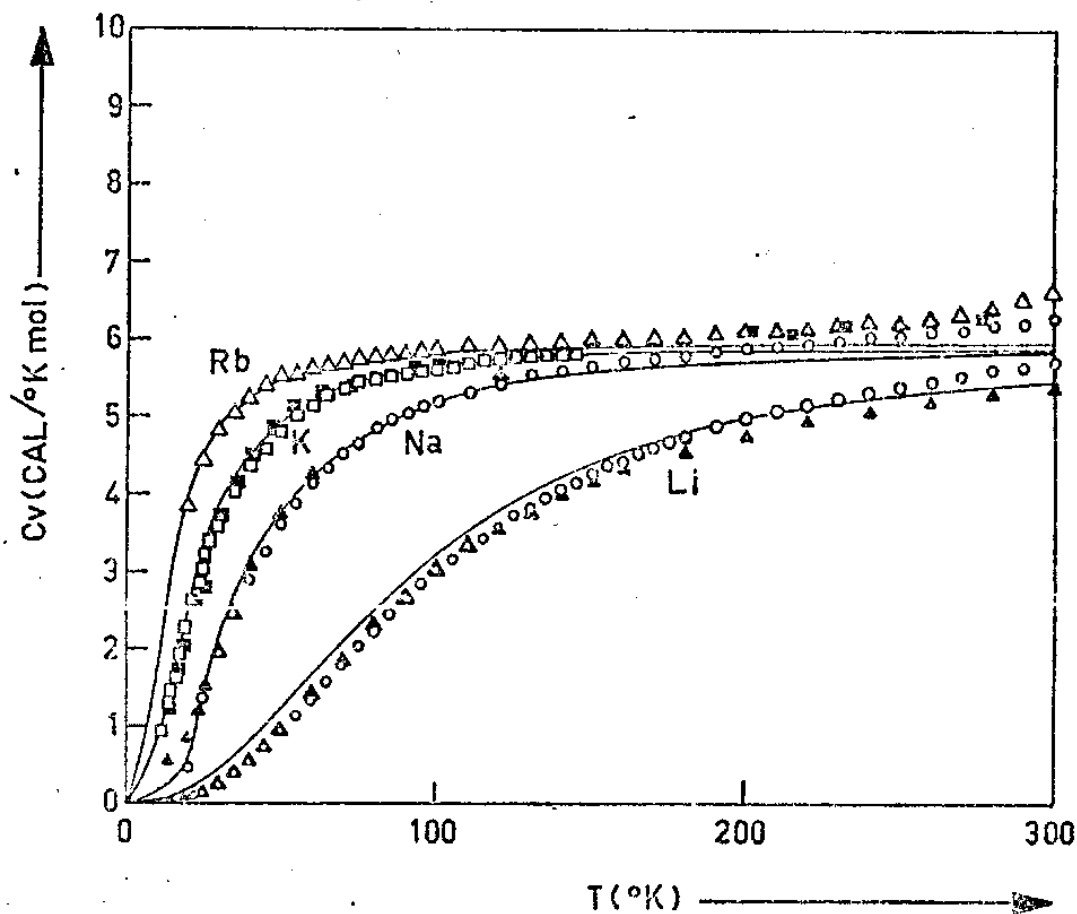


FIG. VIII.55 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, 0, 0]$

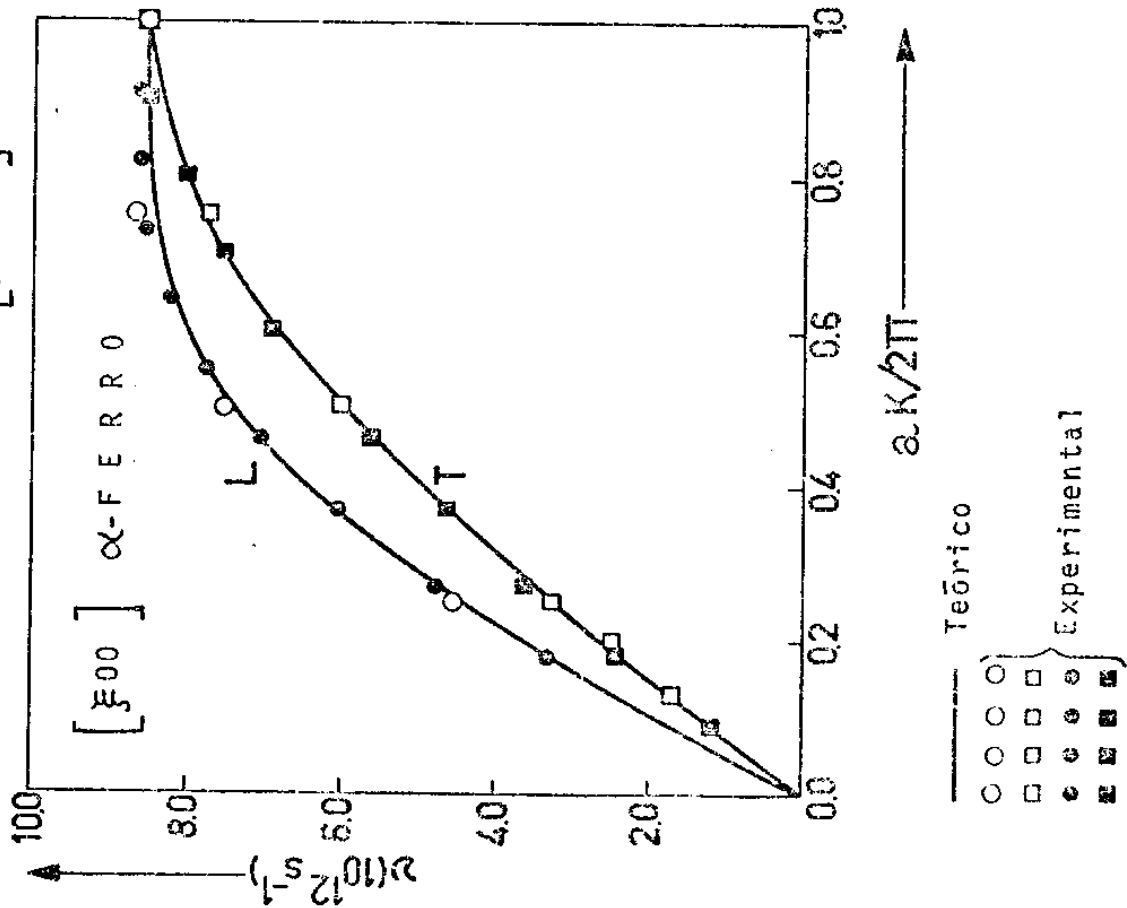


FIG. VIII.56 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, 0]$

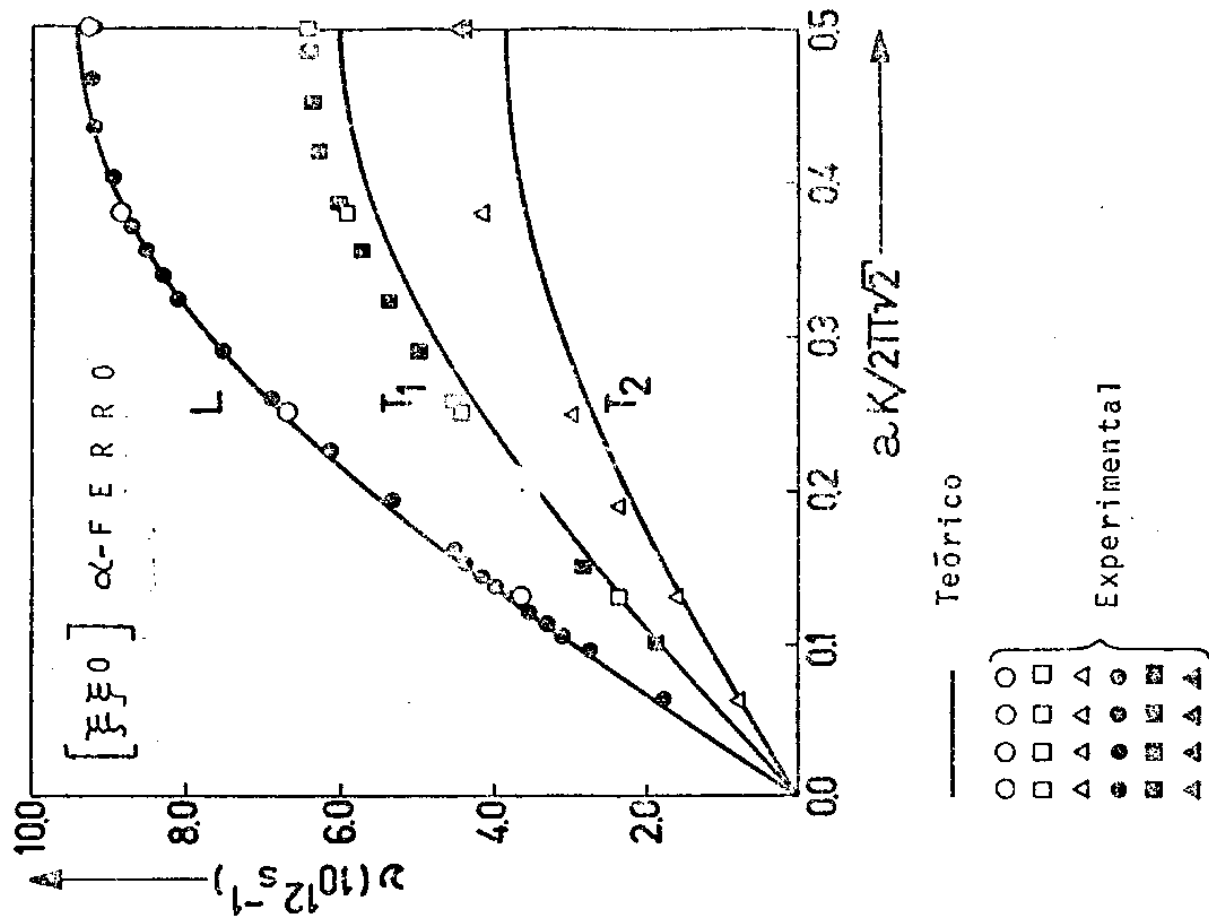


FIG. VIII.57 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

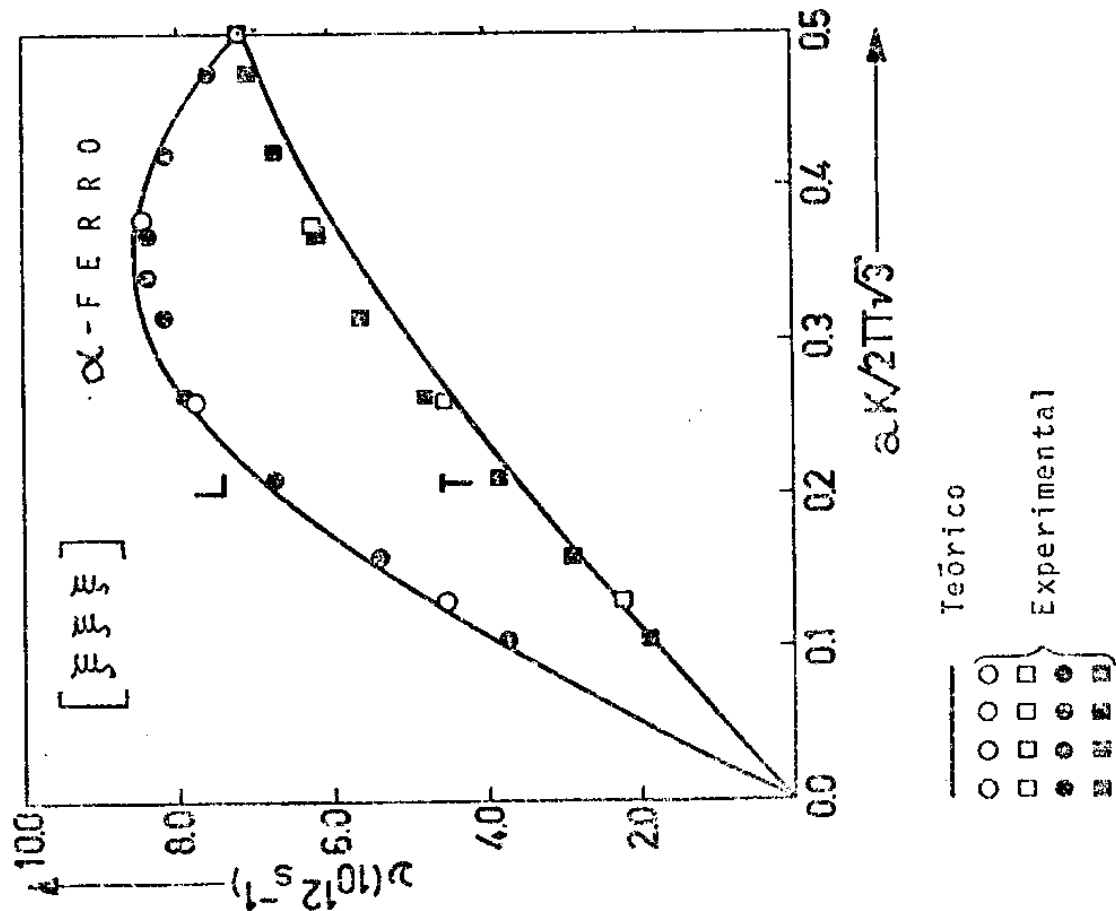


FIG. VIII.58 : Curva $(\theta-T)$

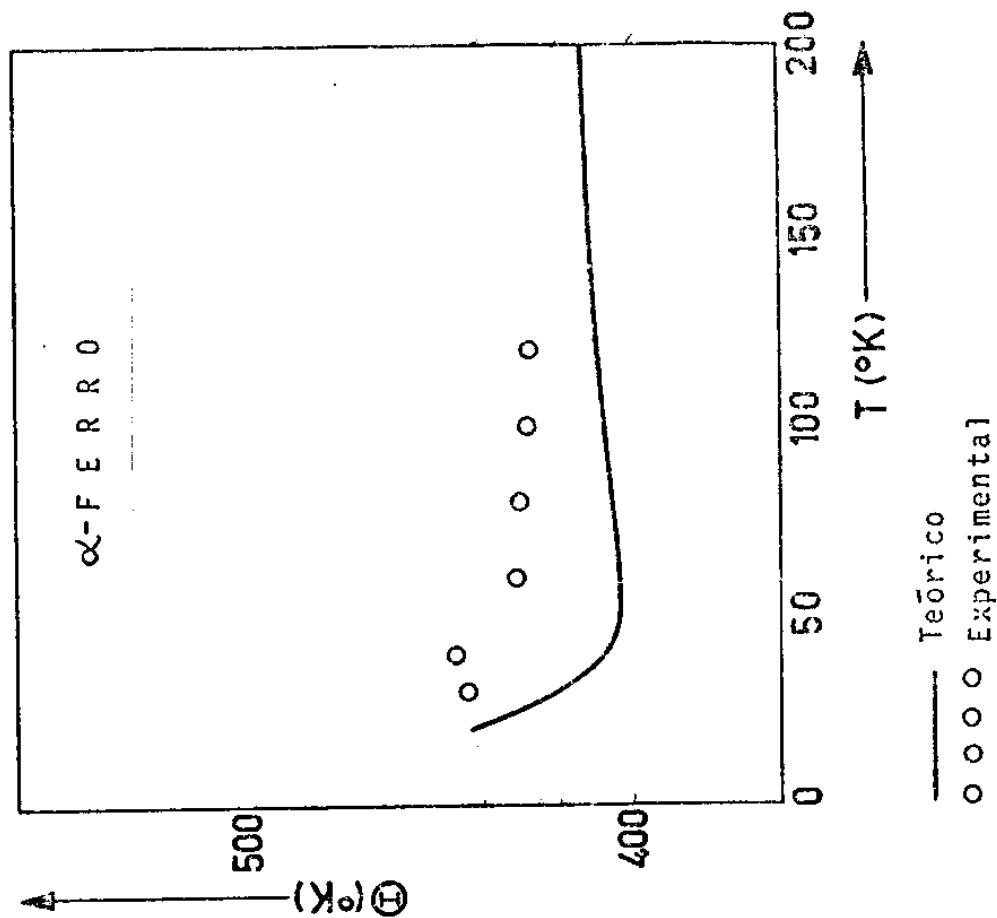


FIG. VIII.59 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{\xi}, 0, 0]$

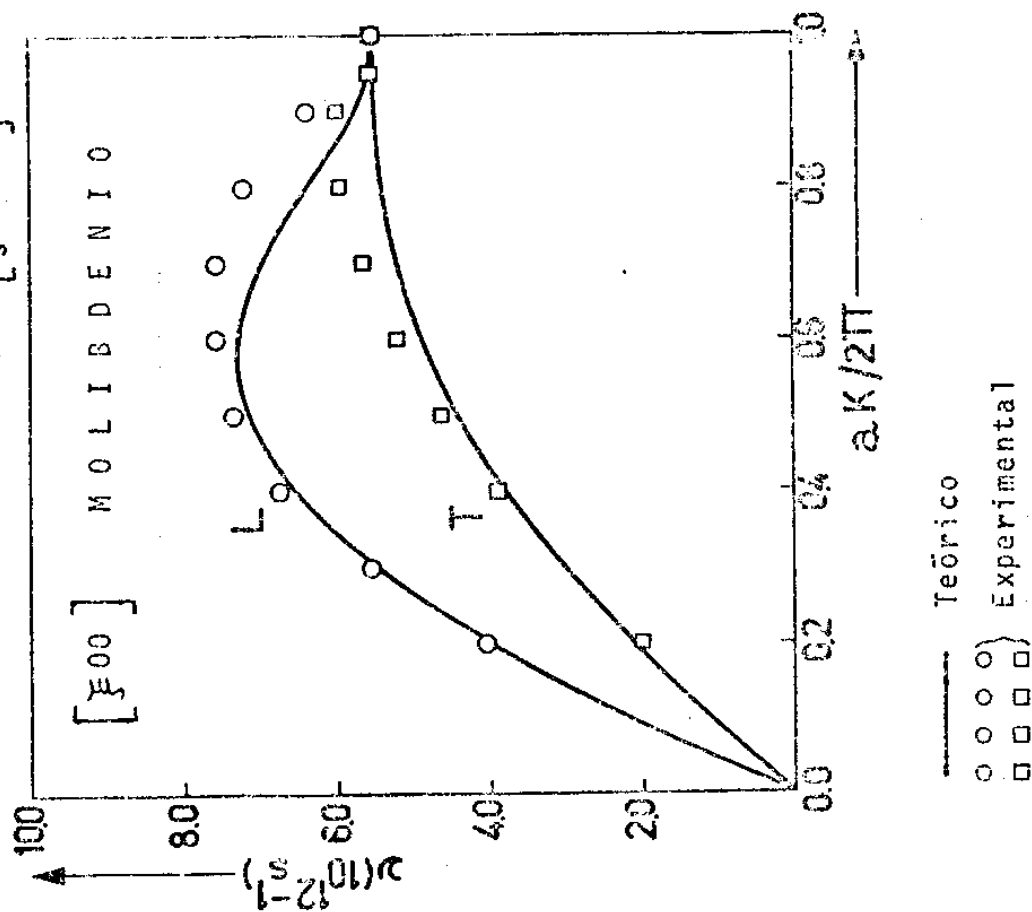


FIG. VIII.60 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{\xi}, \bar{\xi}, 0]$

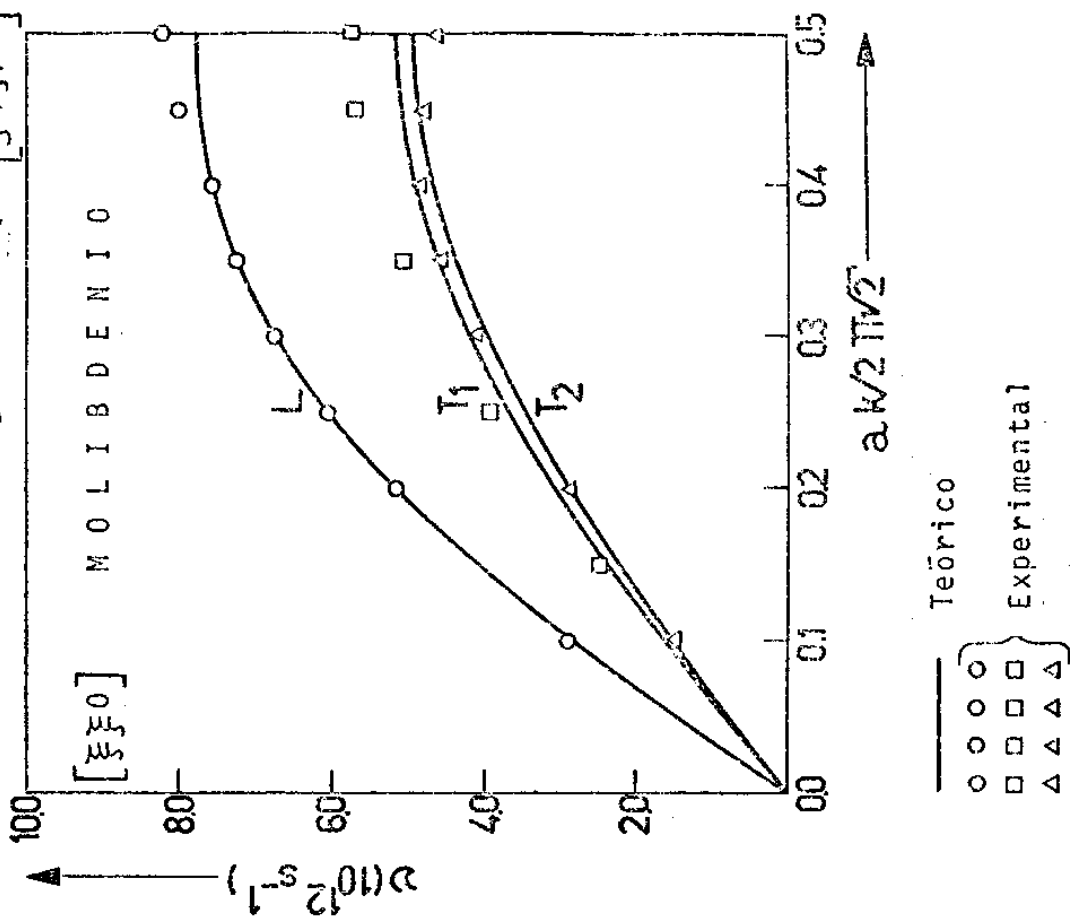


FIG. VIII.61 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, \xi]$

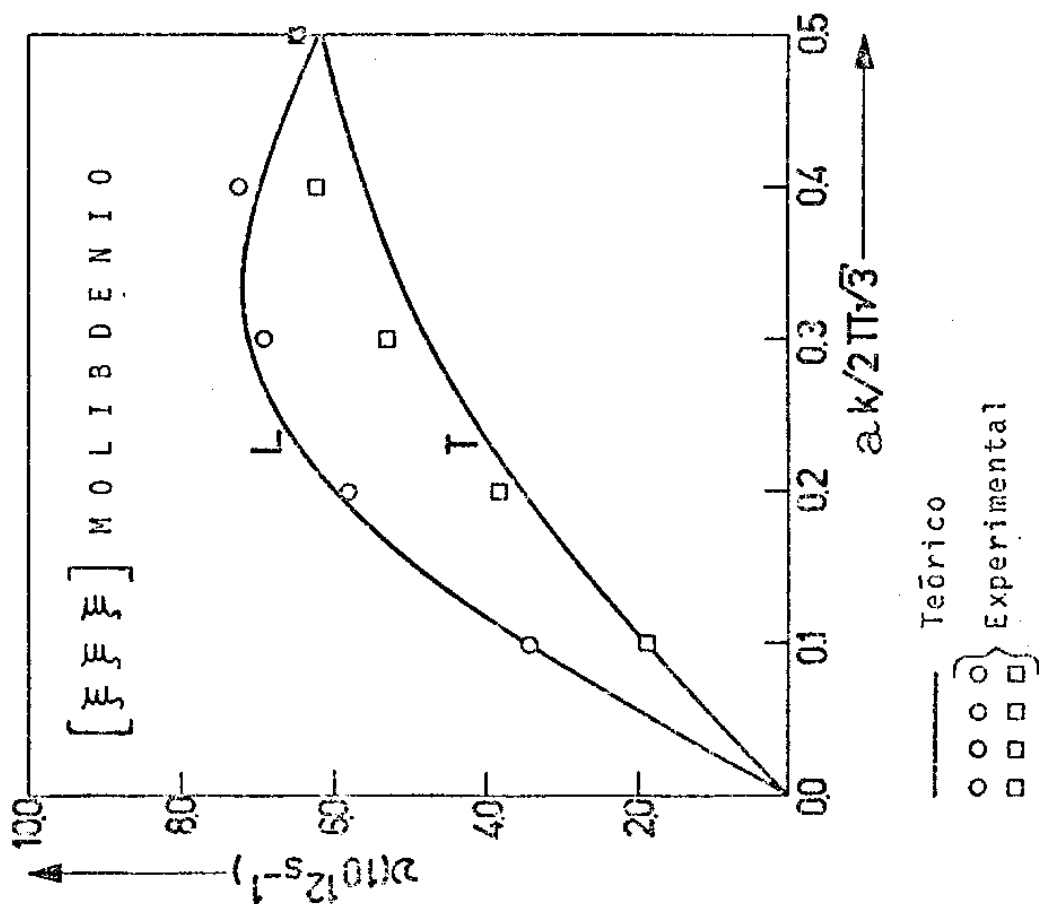


FIG. VIII.62 : Curva ($\theta-T$)

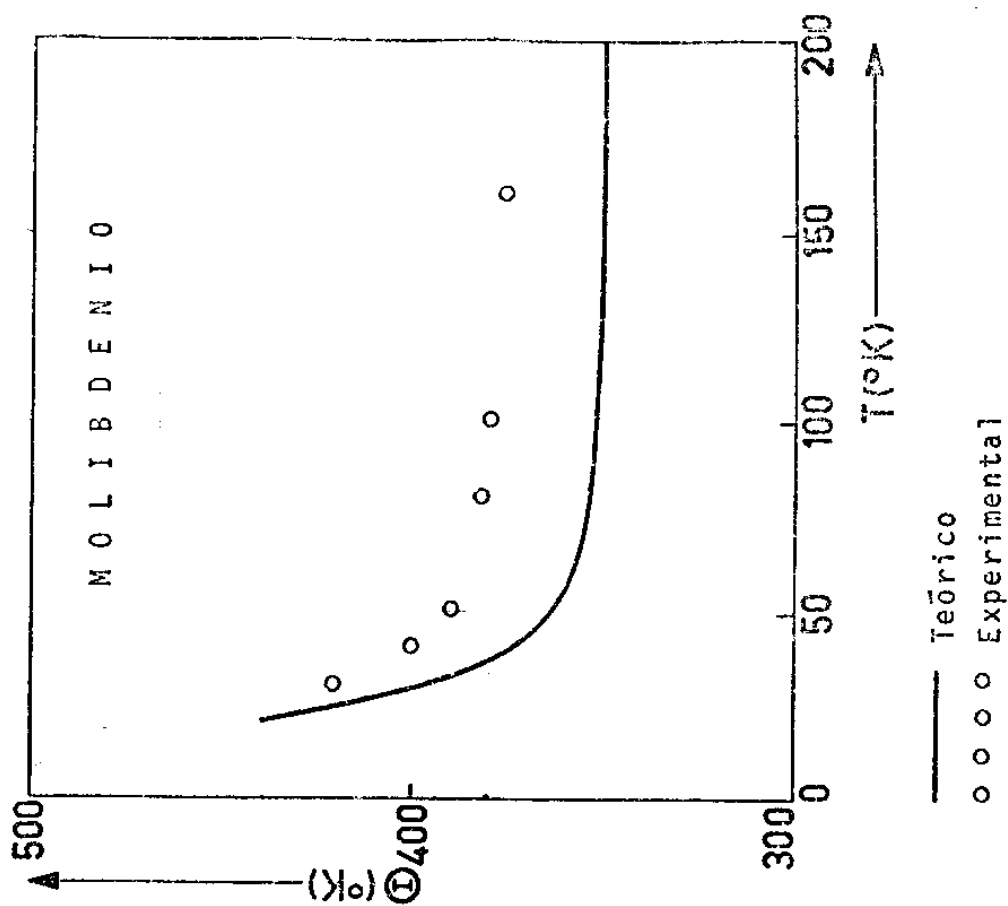


FIG. VIII.63 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, 0, 0]$

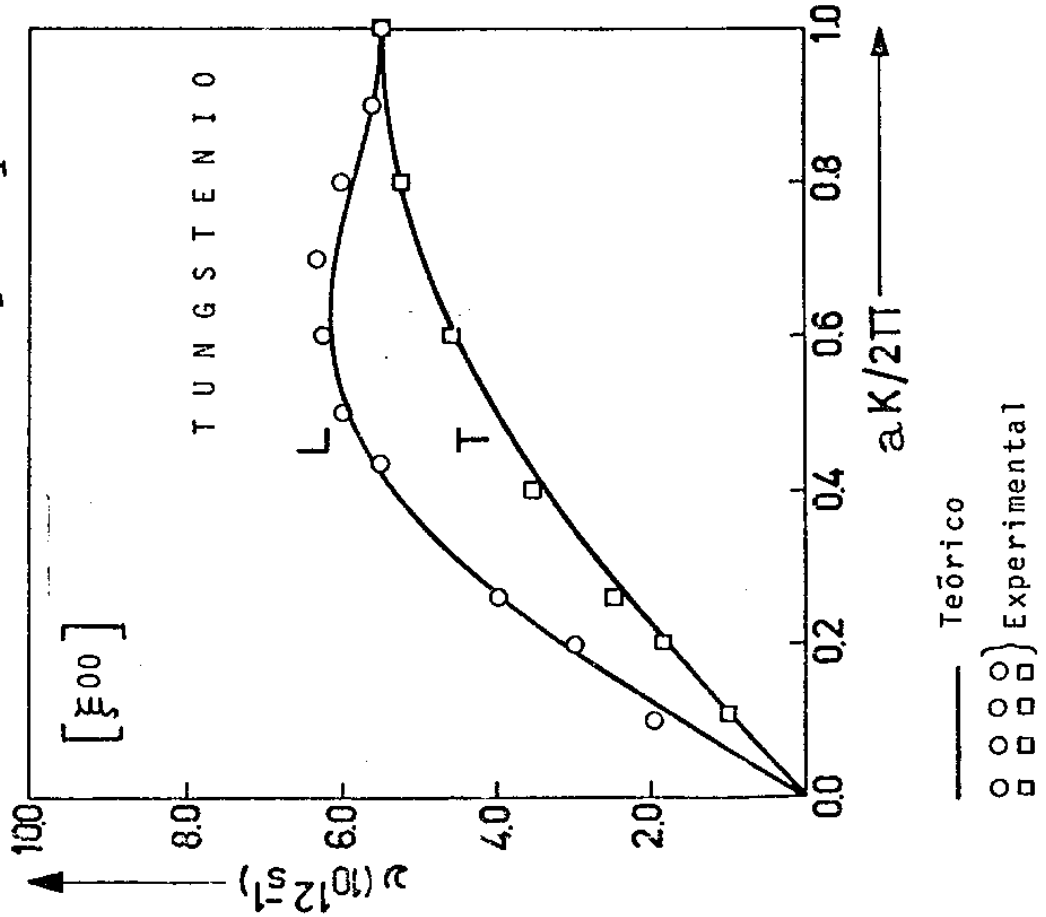


FIG. VIII.64 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\xi, \xi, 0]$

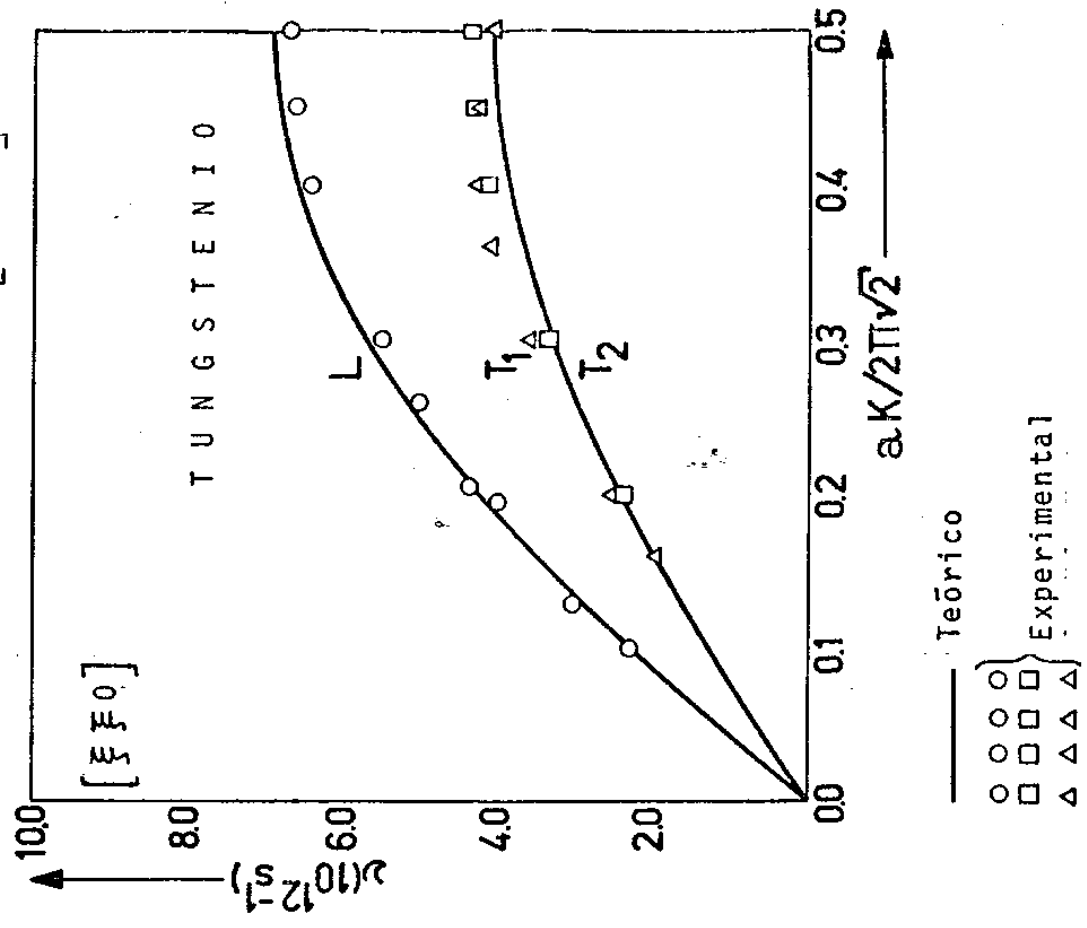


FIG. VIII.65 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{E}, \bar{E}, \bar{E}]$

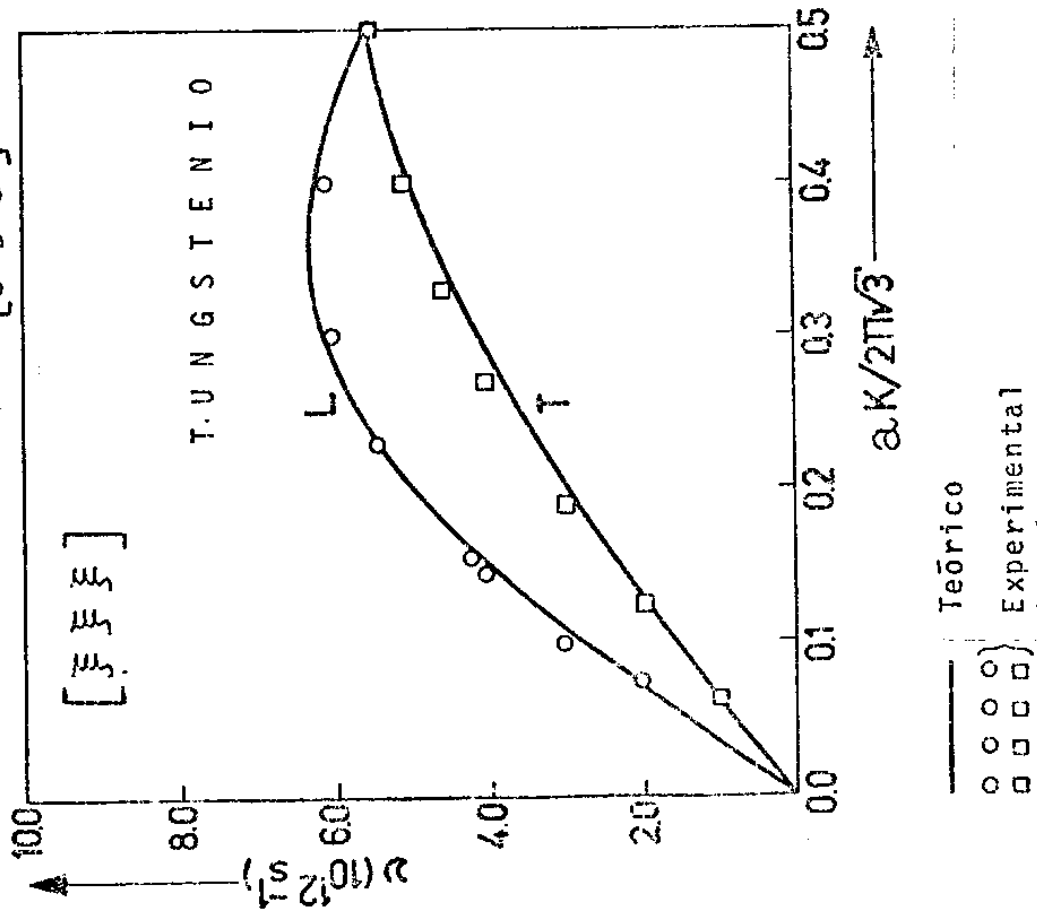


FIG. VIII.66 : Curva (∂T)

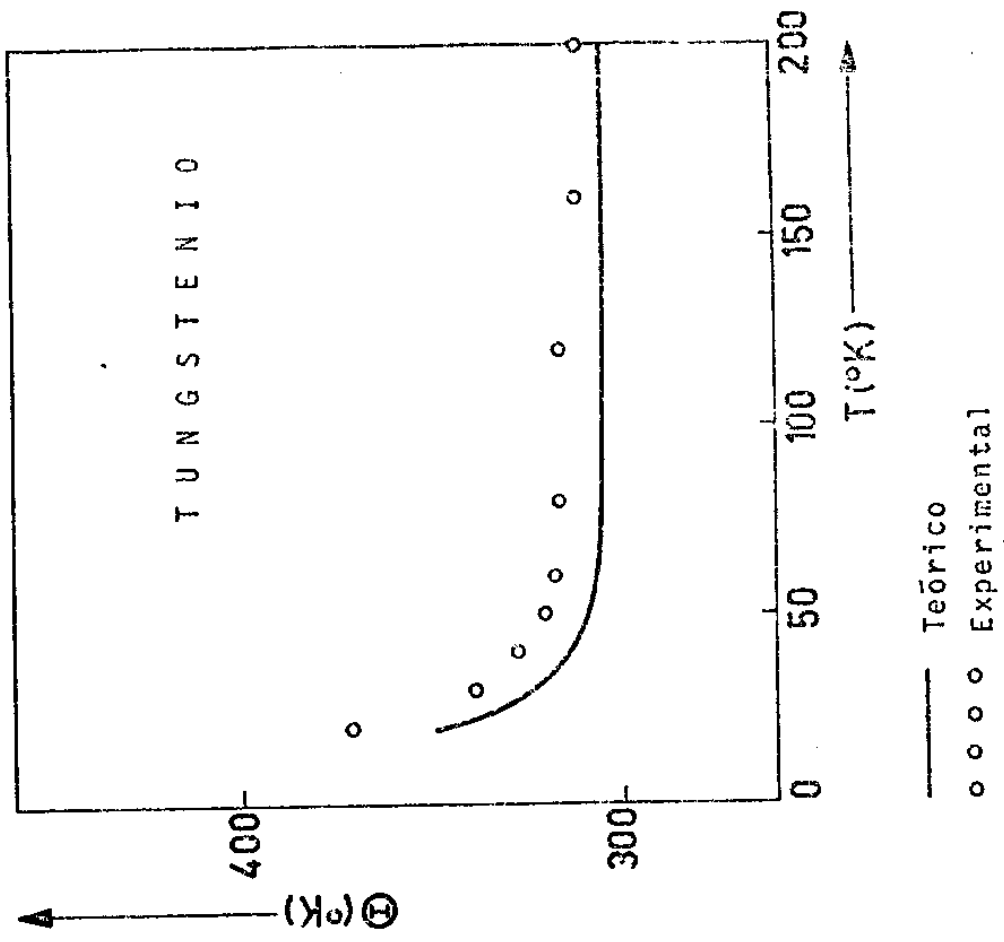


FIG. VIII.67 : Curva de dispersão ao longo da
direção $[\xi, 0, 0]$

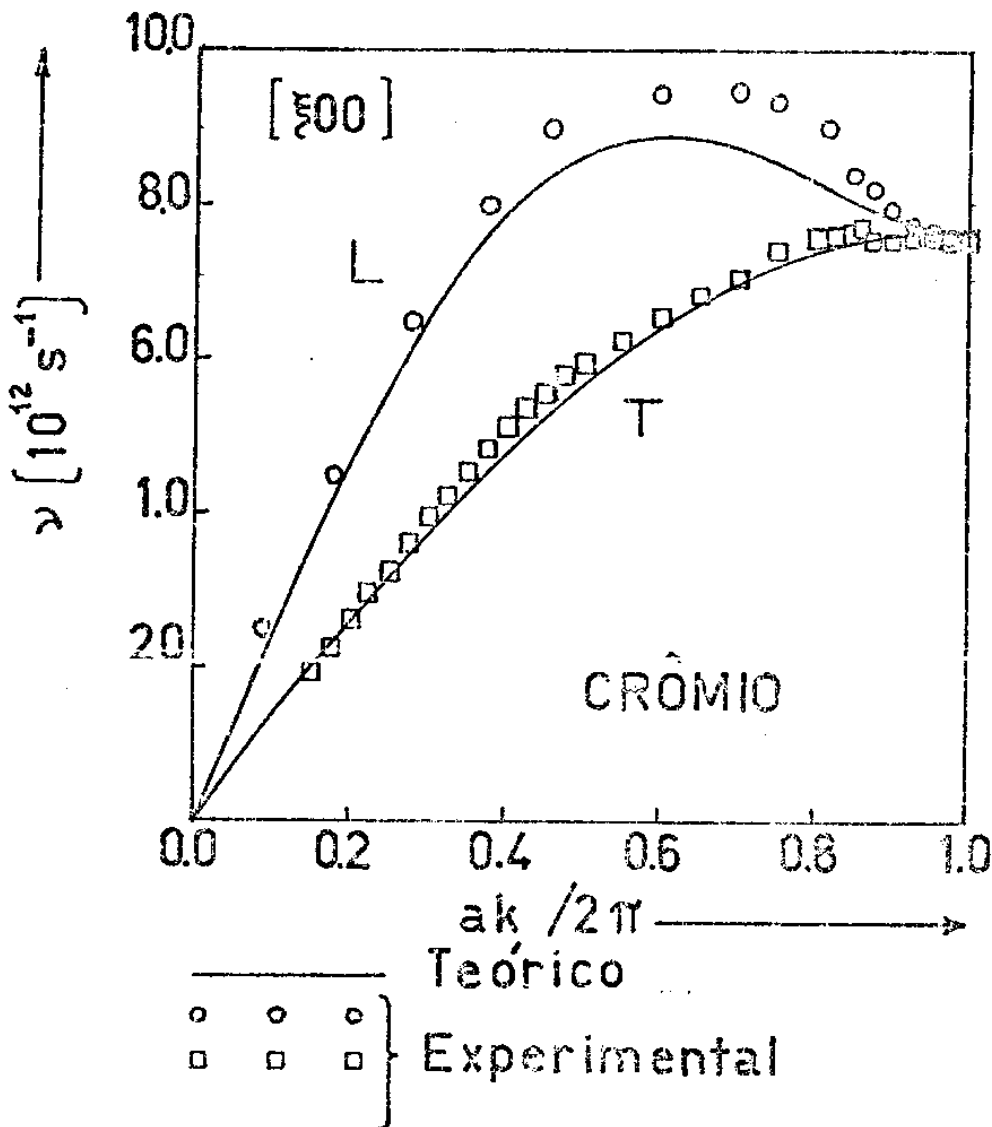


FIG. VIII.68 : Curva de dispersão ao longo da direção $[F, F, 0]$

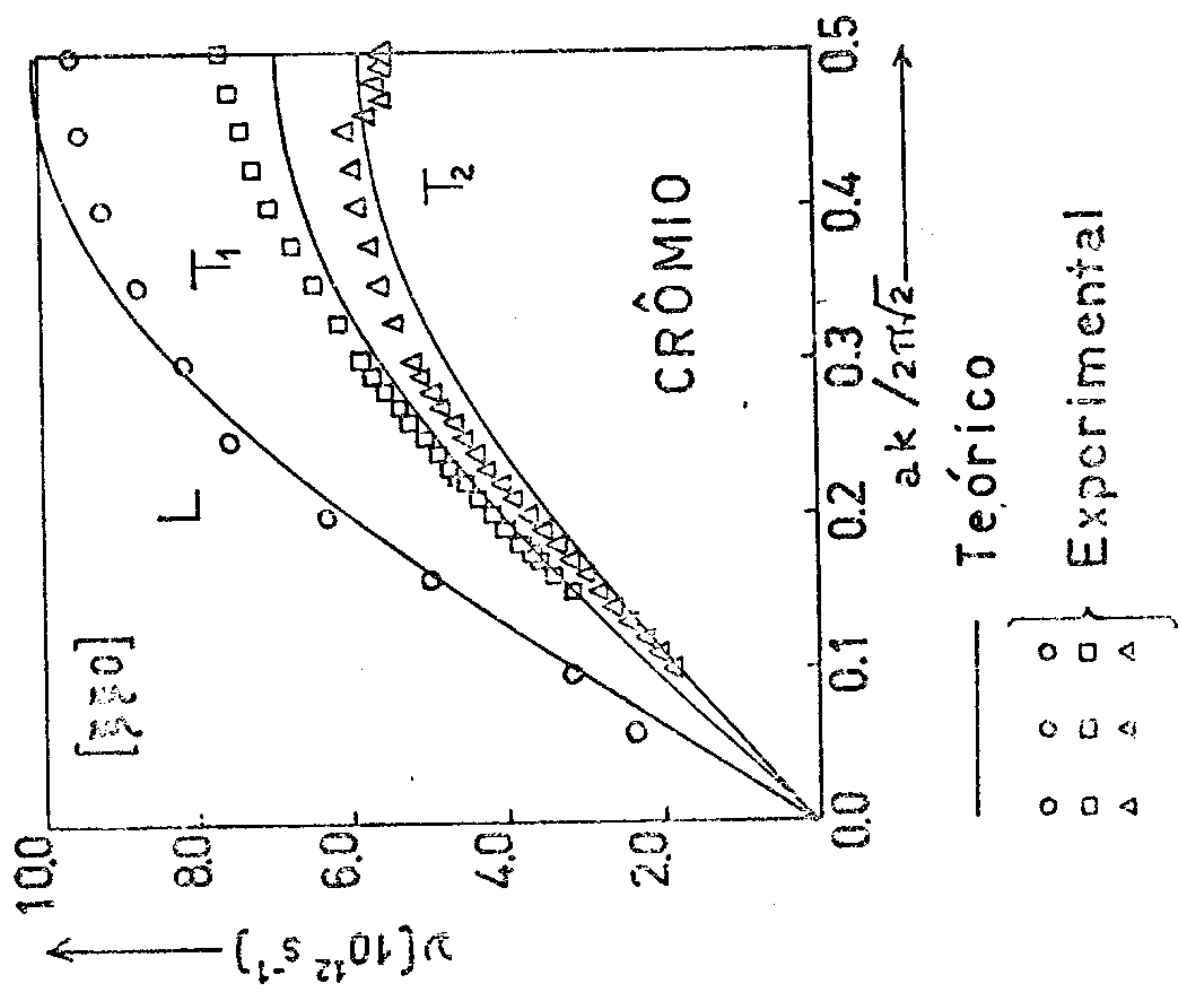


FIG. VIII.69 : Curva de dispersão ao longo da direção $[F, F, F]$

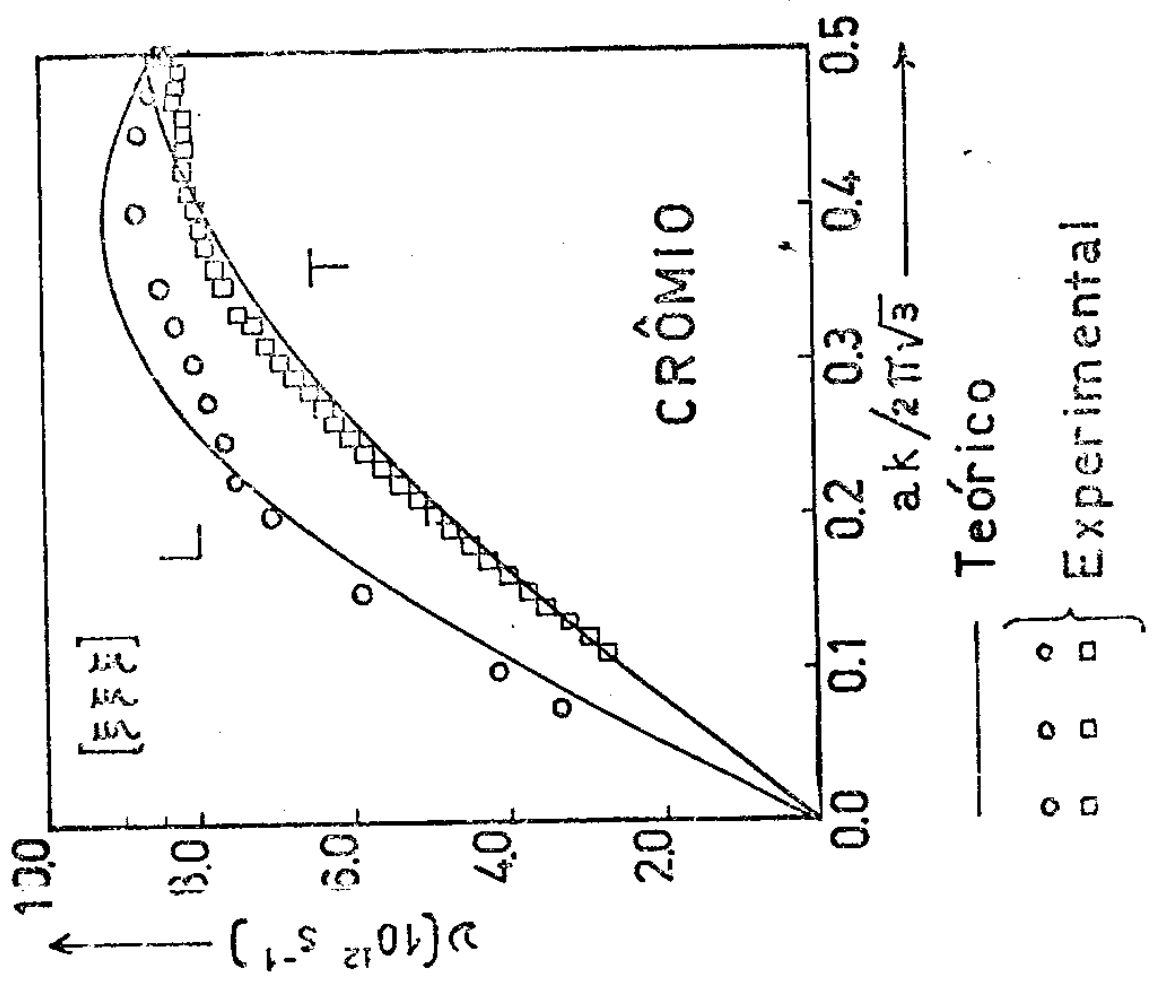
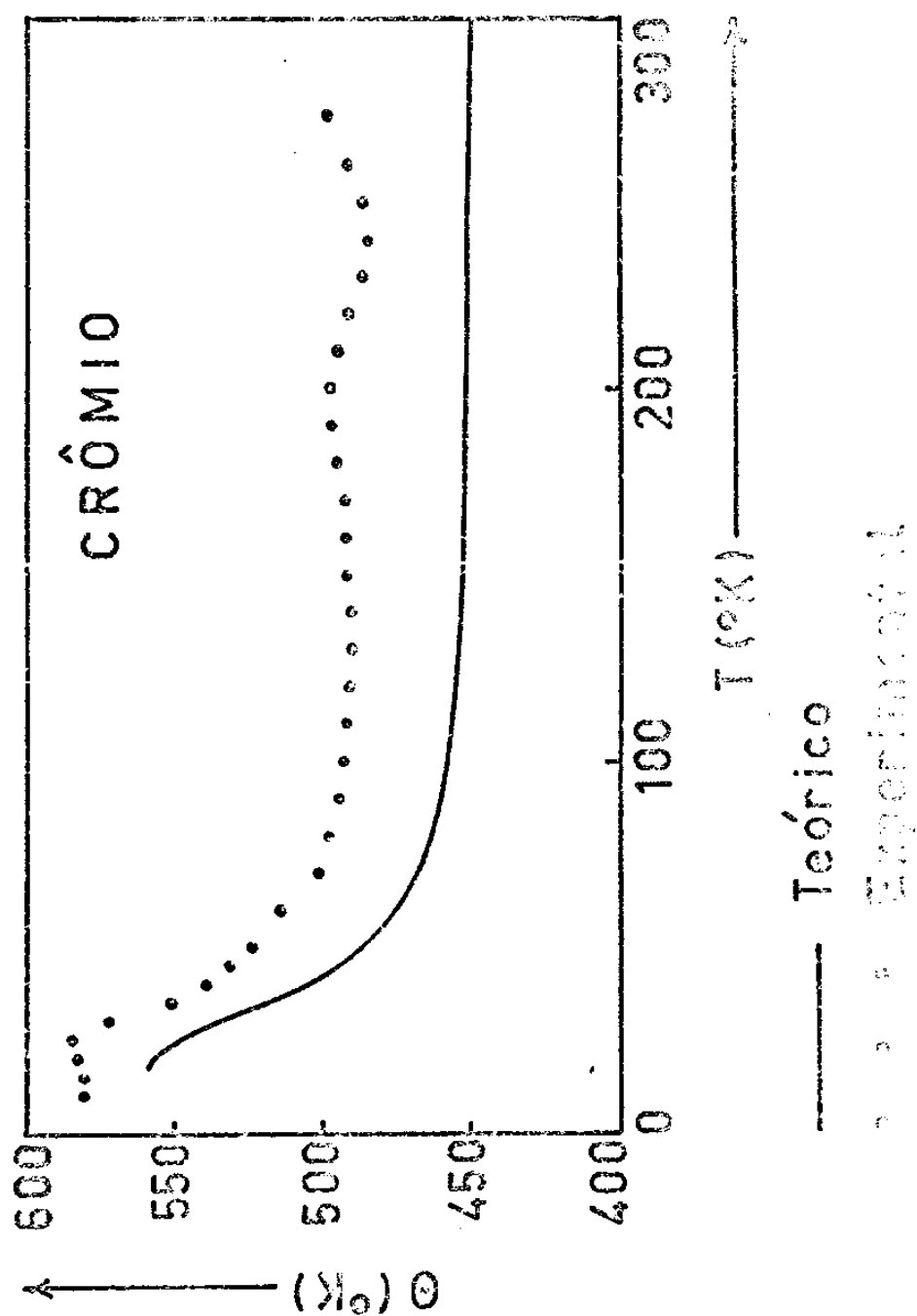


FIG. VIII.70 : Curva (θ -T)



VIII.3 - METAIS H.C.P.

Para os metais que apresentam estrutura h.c.p. : Magnésio, Têrbio, Hôlmio, Zircônio, Escândio, Ítrio e Tântalo, foram apresentadas as curvas de dispersão ao longo das principais direções de simetria $[0,0,0,\xi]$ e $[0,\xi,\xi,0]$ - figuras (VIII-73, 72 - 74, 75 - 77, 78 - 80, 81 - 83, 84 - 86, 87 - 89, 90) e as curvas $(\theta - T)$ - figuras (VIII-73, 76, 79, 82, 85, 88, 91).

A. Magnésio

Os valores experimentais das frequências de fonon para o Magnésio foram obtidos das medidas realizadas por Iyengar et al.,¹⁷⁸ enquanto que, os valores experimentais das constantes elásticas¹⁷⁹ foram obtidas do trabalho de Slutsky e Corland. Tanto as constantes elásticas como as frequências foram medidas à temperatura ambiente.

As curvas de dispersão teóricas apresentam um bom resultado, comparadas as experimentais, havendo pequenas discrepâncias ao longo dos ramos transversais ótico e acústico da direção $[0,0,0,\xi]$, próximo ao limite da zona de Brillouin, onde o desvio é da ordem de 9%. Para a direção $[0,\xi,\xi,0]$ o ramo acústico $TA_{\perp}$, para vetores de onda numa pequena região próxima à zona de Brillouin apresenta um desvio da ordem de 7% da curva teórica da relação experimental. Para os demais ramos, em ambas as direções de simetria, a curva de dispersão teórica reproduz quase que literalmente a curva experimental.

Para o ramo ótico $TO_{\parallel}$ da direção $[0,\xi,\xi,0]$, não encontramos dados experimentais para comparação com os resultados teóricos.

Os valores experimentais do calor específico C_v , para o Magnésio têm sido determinados por diversos pesquisadores como : Clusius e Vaughen,¹⁸⁰ Craig et al,¹⁸¹ Martin,¹⁸² e, Pynn e Squires¹⁸³ em várias regiões de temperatura.

Comparamos os nossos resultados teóricos para a curva $(\Theta - T)$ com os resultados obtidos por Clusius e Vaughen,¹⁸⁰ Craig et al,¹⁸¹ e, Pynn e Squires,¹⁸³ este último por cobrir um intervalo mais extenso de temperatura e também por ser um dos mais recentes.

As discrepâncias são muito pequenas entre a curva teórica $(\Theta - T)$ e as experimentais, havendo um desvio máximo da ordem de 4% em relação aos resultados de Clusius e Vaughen,¹⁸⁰ 3% em relação aos resultados de Craig et al¹⁸¹ e 0.6% em relação aos resultados de Pynn e Squires.¹⁸³

B. Térbio

Os valores experimentais das frequências de fonon usados para comparar com os resultados teóricos foram dados pelo trabalho de Houmann e Nicklow,¹⁸⁴ que realizaram medidas das relações de dispersão de fonons para o Térbio à temperatura ambiente enquanto que os valores experimentais para as constantes elásticas, obtidos a mesma temperatura, foram dados pelo trabalho de Pollina e Luthi.¹⁸⁵

Considerando-se as figuras que exibem as curvas de dispersão para o Térbio, observa-se que na direção $[0,0,0,\xi]$ as curvas teóricas reproduzem quase literalmente as curvas experimentais com exceção do ramo LO onde o máximo desvio é da ordem de 3%. Na direção $[0,\xi,\xi,0]$, os ramos LO , $TA_{||}$ e LA apresentam uma excelente concordância dos resultados teóricos com os experimentais enquanto que os ramos $TO_{\perp}$, $TO_{||}$ e $TA_{\perp}$ apresentam pequenas discre-

pâncias com desvios da ordem de 6% para o ramo $TO_{\perp}$, na região próxima ao centro da zona, da ordem de 10% para o ramo $TO_{\parallel}$ e 14% para o ramo $TA_{\perp}$, ambos na região próxima ao limite da zona de Brillouin.

Quanto as curvas $(\Theta - T)$ para o Têrbio, os nossos resultados teóricos foram comparados aos resultados apresentados pelo trabalho de Houmann e Nicklow¹⁸⁴ e apresentam uma excelente concordância, havendo uma pequena discrepância da ordem de 5%.

C. Hôlmio

Os valores experimentais das frequências de fonons para o Hôlmio foram obtidos das medidas feitas por Nickolow et al¹⁸⁶ enquanto as constantes elásticas tiveram seus valores tomados das medidas realizadas por Fisher e Dever,¹⁸⁷ ambas frequências e constantes elásticas à temperatura ambiente.

Fazendo-se a comparação dos resultados teóricos com os experimentais para as curvas de dispersão do Hôlmio observa-se pequenas discrepâncias. Na direção $[0,0,0,\xi]$ o máximo desvio encontrado é da ordem de 7%, ao longo do ramo LO , próximo ao centro da zona de Brillouin, para os demais ramos é inferior a 3%. Na direção $[0,\xi,\xi,0]$ os resultados também são bons e o máximo desvio apresentado é da ordem de 10%, ao longo do $TO_{\perp}$, na região próxima ao centro da zona de Brillouin, para os demais ramos o desvio máximo ocorre na região próxima ao limite da zona de Brillouin e é da ordem de 9% para o ramo $TA_{\perp}$, 6% para o ramo $TO_{\parallel}$ e 5% para o ramo LO .

Quanto a curva $(\Theta - T)$, os resultados teóricos foram comparados com os resultados experimentais dados pelo trabalho de Rosen¹⁸⁸ e apresentam discrepâncias não superiores a 5%.

D. Zircônio

Para o Zircônio, os nossos resultados teóricos para as relações de dispersão de fonons, foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente por Bezdek et al¹⁸⁹ e os valores experimentais das constantes elásticas foram determinados por Fisher e Renken¹⁹⁰, à temperatura ambiente.

Observando-se as figuras que mostram as curvas de dispersão para o Zircônio nota-se que na direção $[0,0,0,\xi]$ os ramos LA e TA apresentam excelente concordância dos resultados teóricos com os experimentais. O ramo TO apresenta discrepâncias da ordem de 5%, enquanto que, para o ramo LO, desta direção, as discrepâncias aumentam a medida que se caminha para o centro da zona de Brillouin com um máximo desvio da ordem de 13%.

Já, na direção $[0,\xi,\xi,0]$, os resultados teóricos não são tão bons quanto aos da direção anterior, havendo um desvio máximo da ordem de 15% para os ramos $TA_{\perp}$ e $TA_{\parallel}$, da ordem de 12% para os ramos LA e $TO_{\parallel}$ e da ordem de 25% para o ramo $TO_{\perp}$, próximo ao centro da zona de Brillouin.

Os resultados teóricos para a curva $(\theta - T)$ foram comparados com os resultados experimentais de Walcott para temperaturas mais baixas e Burk et al¹⁹² para temperaturas mais altas. A concordância entre os valores de θ teóricos e os experimentais é excelente e as discrepâncias não chegam a ser superiores a 2%.

E. Escândio

As medidas das relações de dispersão, ao longo das principais direções de simetria, para o Escândio, usadas para comparação com os resultados teóricos, foram realizadas por Kakabayashi

et al,¹⁹³ a temperatura ambiente e as constantes elásticas tiveram seus valores dados por Fisher e Dever,¹⁹⁴ medidos a temperatura de 298°K.

Quando se compara as curvas de dispersão teóricas com as experimentais observa-se que a concordância entre elas é muito boa, considerando-se os ramos acústicos nas duas direções de simetria estudados, enquanto que para os ramos óticos as discrepâncias são maiores .

Na direção $[0,0,0,\xi]$, os desvios máximos para os ramos óticos são da ordem de 10% a 12% enquanto que para os ramos acústicos, da ordem de 6% a 8% . Na direção $[0,\xi,\xi,0]$ os máximos desvios verificados para os ramos óticos são da ordem de 10% a 12% e para os ramos acústicos, da ordem de 7% . Em geral os nossos resultados teóricos para o Escândio reproduzem razoavelmente os resultados experimentais para as curvas de dispersão.

Os valores Θ determinados teoricamente foram comparados com os resultados experimentais apresentados por Wakabayashi et al,¹⁹³ e, Flotow e Osborne,¹⁹⁵ e revelam uma excelente concordância com as discrepâncias não sendo superiores a 1% em relação à curva apresentada por Wakabayashi et al,¹⁹³ que é mais recente e da ordem de 4% em relação à curva apresentada por Flotow e Osborne.¹⁹⁵

F. Ítrio

Os valores experimentais das constantes elásticas do Ítrio foram dados pelas medidas realizadas por Smith et al,¹⁹⁶ a temperatura ambiente e os valores experimentais das frequências de fonons usados para comparação com os nossos resultados teóricos foram dados pelo trabalho de Sinha et al,¹⁹⁷ também a tempera-

tura ambiente.

Os resultados teóricos para as curvas de dispersão do Ítrio reproduzem muito bem os experimentais, principalmente na direção $[0,0,0,\xi]$ onde as discrepâncias não chegam a ser superiores a 5%. Na direção $[0,\xi,\xi,0]$ os resultados teóricos, para os ramos acústicos, reproduzem muito bem os experimentais enquanto que para os ramos óticos as discrepâncias aumentam mas não chegam a ser superiores a 7% para o ramo $TO_{\perp}$ e 10% para os ramos LO e $TO_{\parallel}$.

Os resultados experimentais para a curva $(\theta - T)$ usados para comparação com nossos resultados teóricos foram aqueles apresentados pelos trabalhos de Cetas et al¹⁹⁸ para baixas temperaturas e Jennings et al¹⁹⁹ para altas temperaturas. A curva teórica reproduz razoavelmente bem a curva experimental, havendo um desvio da teórica da ordem de 3% em relação a curva de Cetas et al¹⁹⁸, no entorno de 20°K e da ordem de 5% em relação a curva dada por Jennings¹⁹⁹ nas proximidades de 120°K.

G. Tálio

Os valores experimentais das constantes elásticas para o Tálio, à temperatura ambiente, foram dados por Ferris et al²⁰⁰ e as frequências de fonons, cujos valores experimentais foram comparados com os nossos resultados teóricos foram dados pelo trabalho de Worlton e Schmunk²⁰¹ à mesma temperatura.

Observando-se as figuras que mostram as curvas de dispersão para o Tálio nota-se que os resultados apresentados pelo modelo teórico reproduzem muito bem os experimentais, para as duas direções de simetria, consideradas, em todos os ramos, com exceção do ramo LO da direção $[0,0,0,\xi]$, na região mais próxi-

ma ao centro da zona de Brillouin onde os desvio é da ordem de 8% e o ramo TO_1 da direção $[0, \xi, \xi, 0]$, também na região próxima ao centro da zona de Brillouin onde o desvio é da ordem de 25%. Para os demais ramos as discrepâncias não são superiores a 5%.

Os valores experimentais do calor específico C_V foram obtidos do trabalho de Hicks²⁰³. Para o coeficiente de calor específico eletrônico foi usado o valor $\gamma = 3.51 \times 10^{-4} \text{ cal.g}^{-1} \text{ atom}^{-1} \text{ deg}^{-2}$ dado pelo trabalho de Van Der Hoeven e Keesom²⁰².

Comparando-se os resultados teóricos, para as curvas $(\theta - T)$, com os resultados experimentais obtidos a partir do trabalho de Hicks, observa-se que as discrepâncias são da ordem de 7% para temperaturas inferiores a 70°K, enquanto que, para temperaturas mais altas, as discrepâncias são menores e inferiores a 4%.

FIG. VIII.71 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,0,0,\bar{1}]$

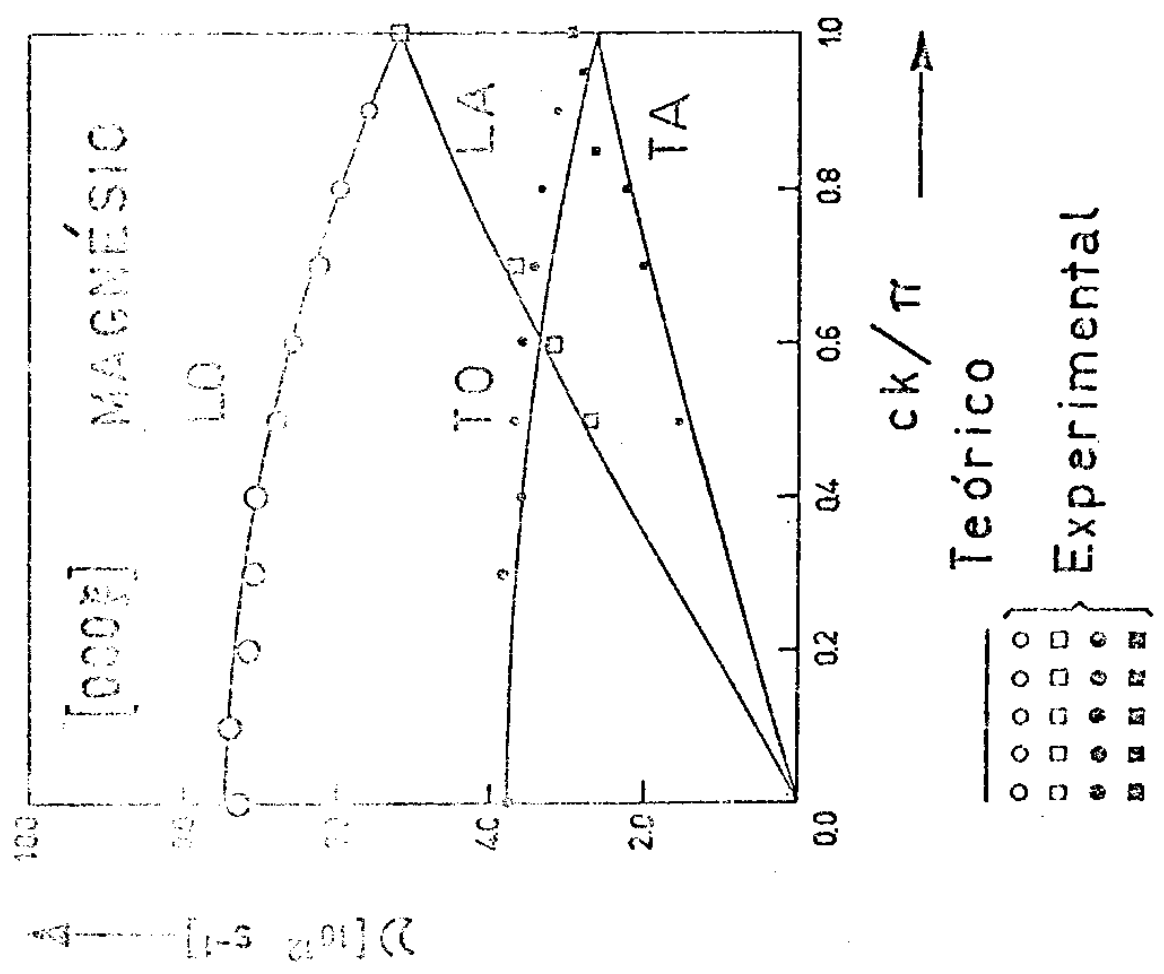


FIG. VIII.72 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,\bar{1},\bar{1},0]$

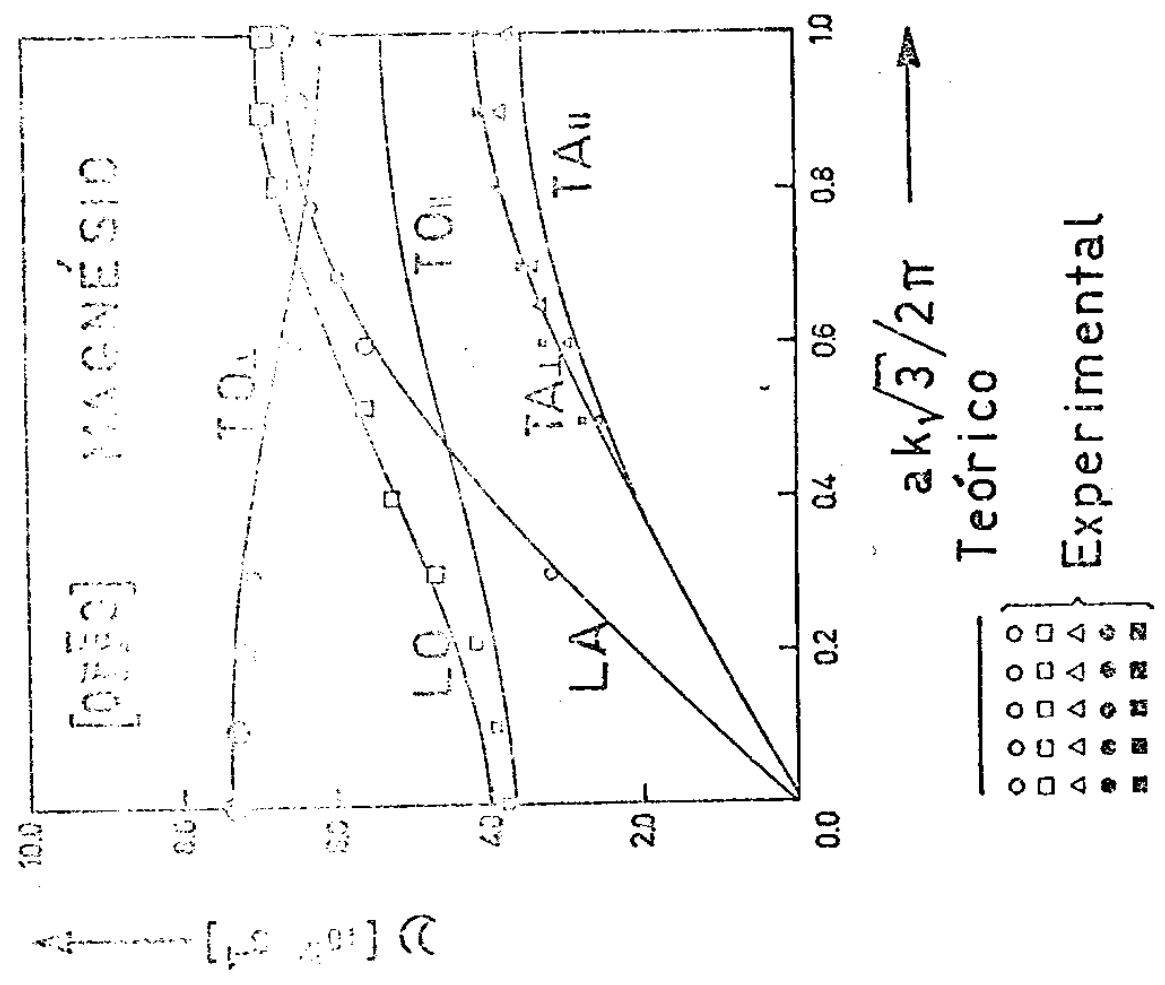


FIG. VIII.75 : Curve $(\theta - T)$

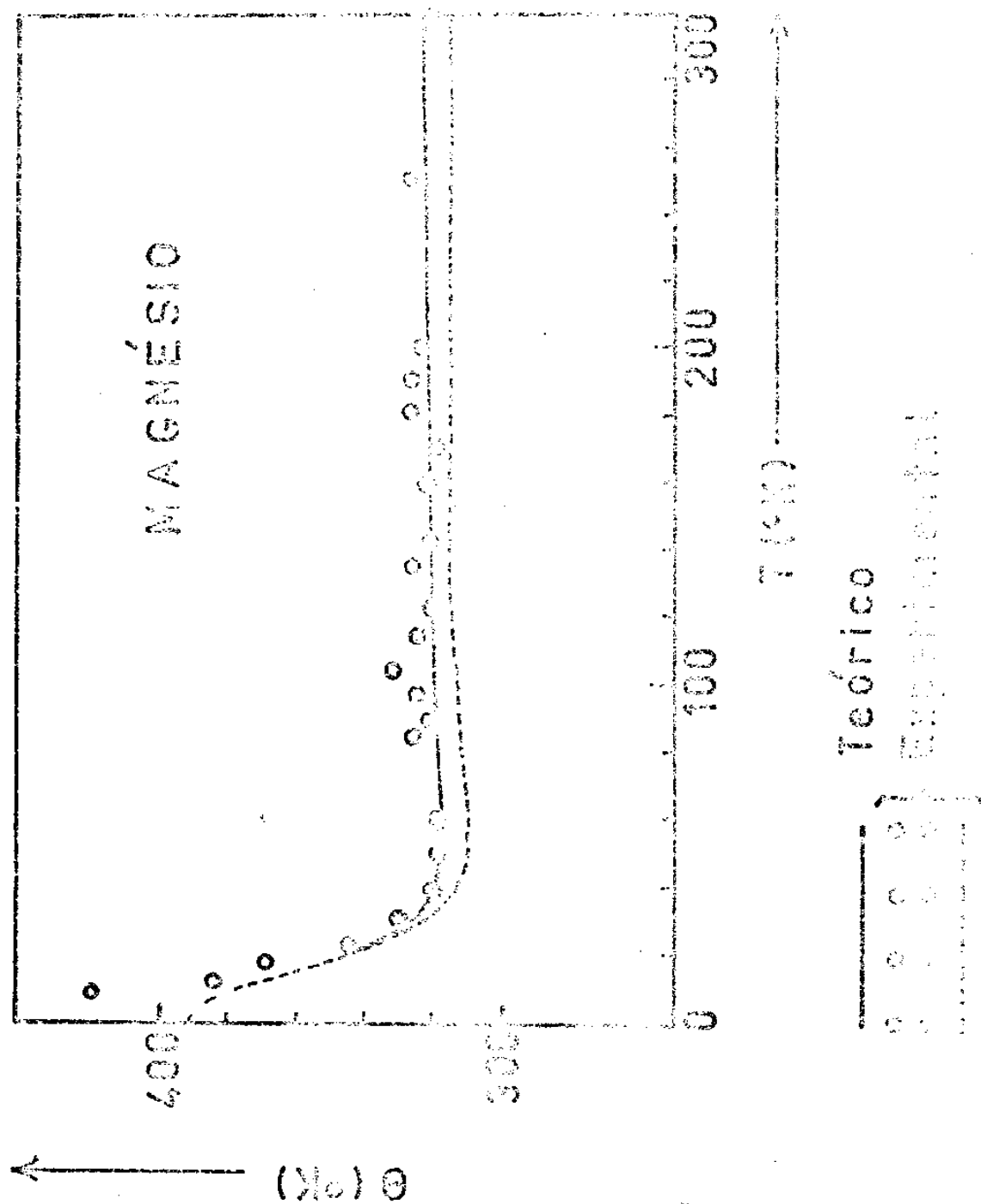


FIG. VIII.74 : Curva de dispersão ao longo da
 direção $[0,0,0,\bar{F}]$

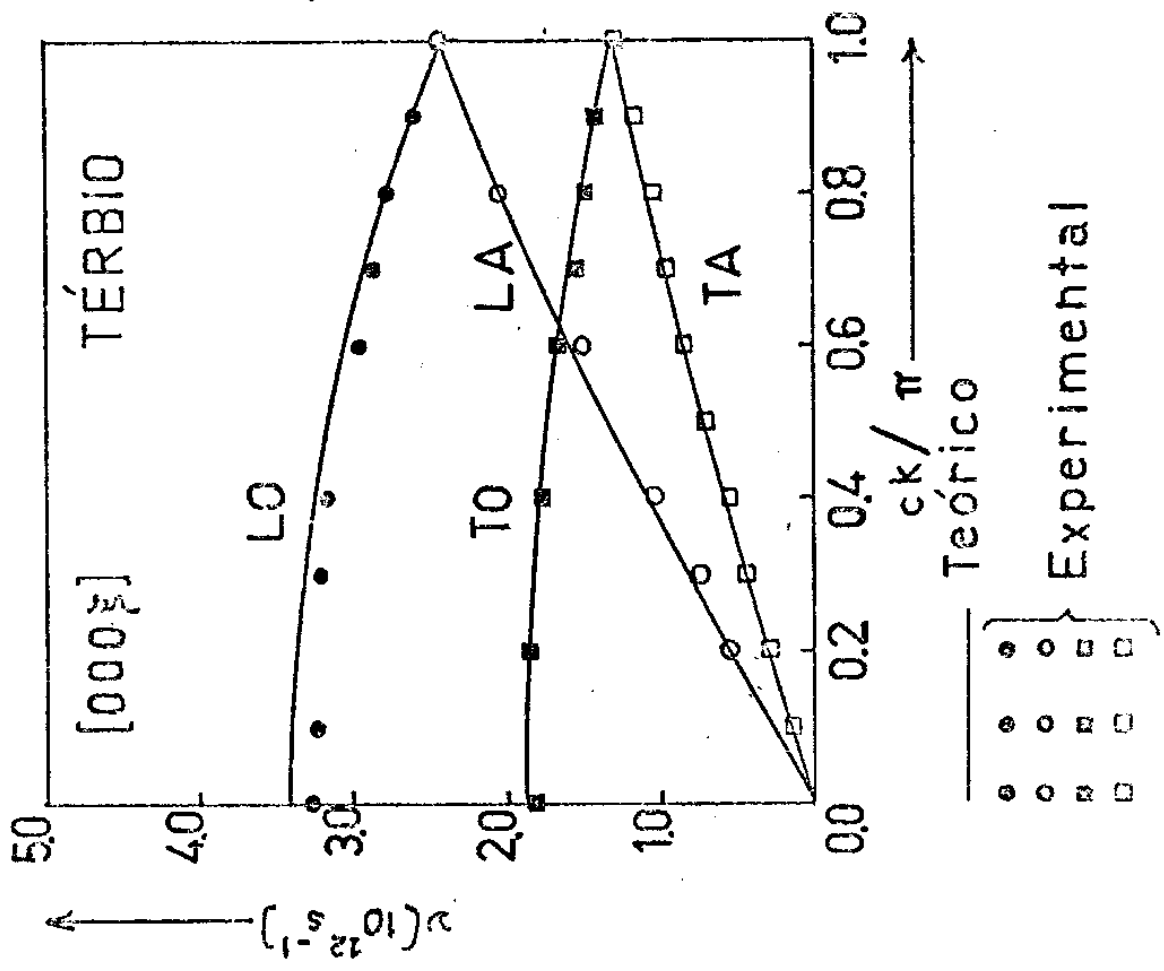


FIG. VIII.75 : Curva de dispersão ao longo da
 direção $[0,\bar{F},\bar{F},0]$

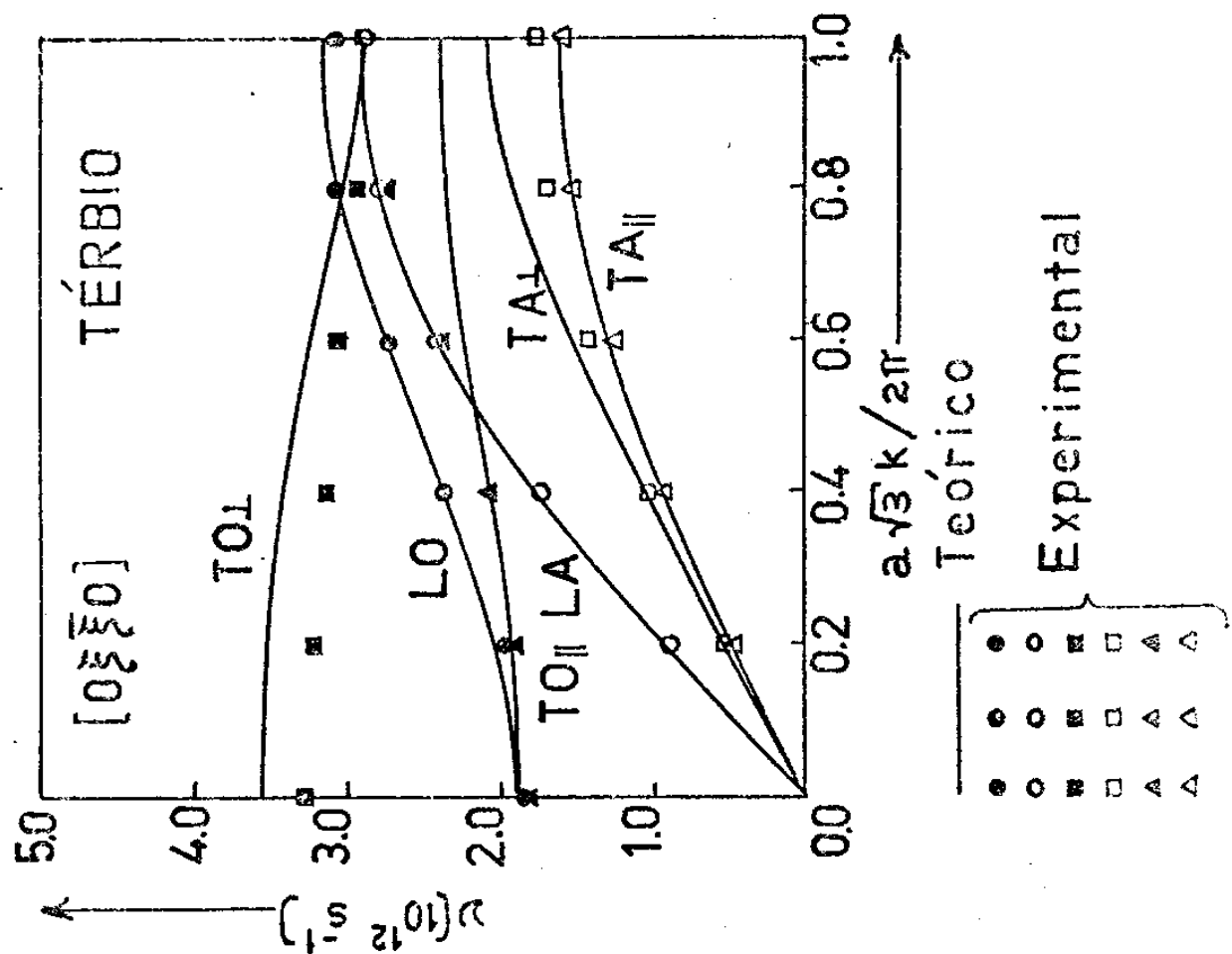
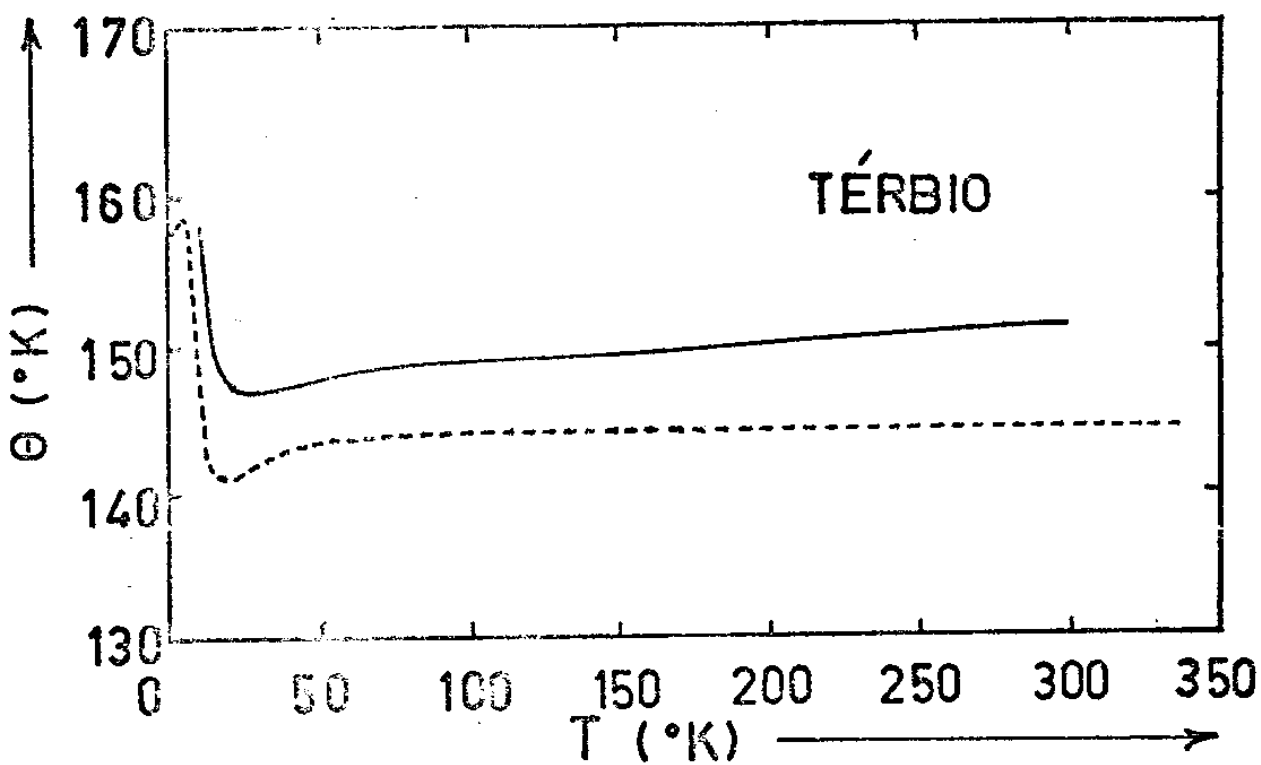


FIG. VIII.76 : Curva (θ -T)



— Teórico
- - - Experimental

FIG. VIII.77 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,0,0,\bar{F}]$

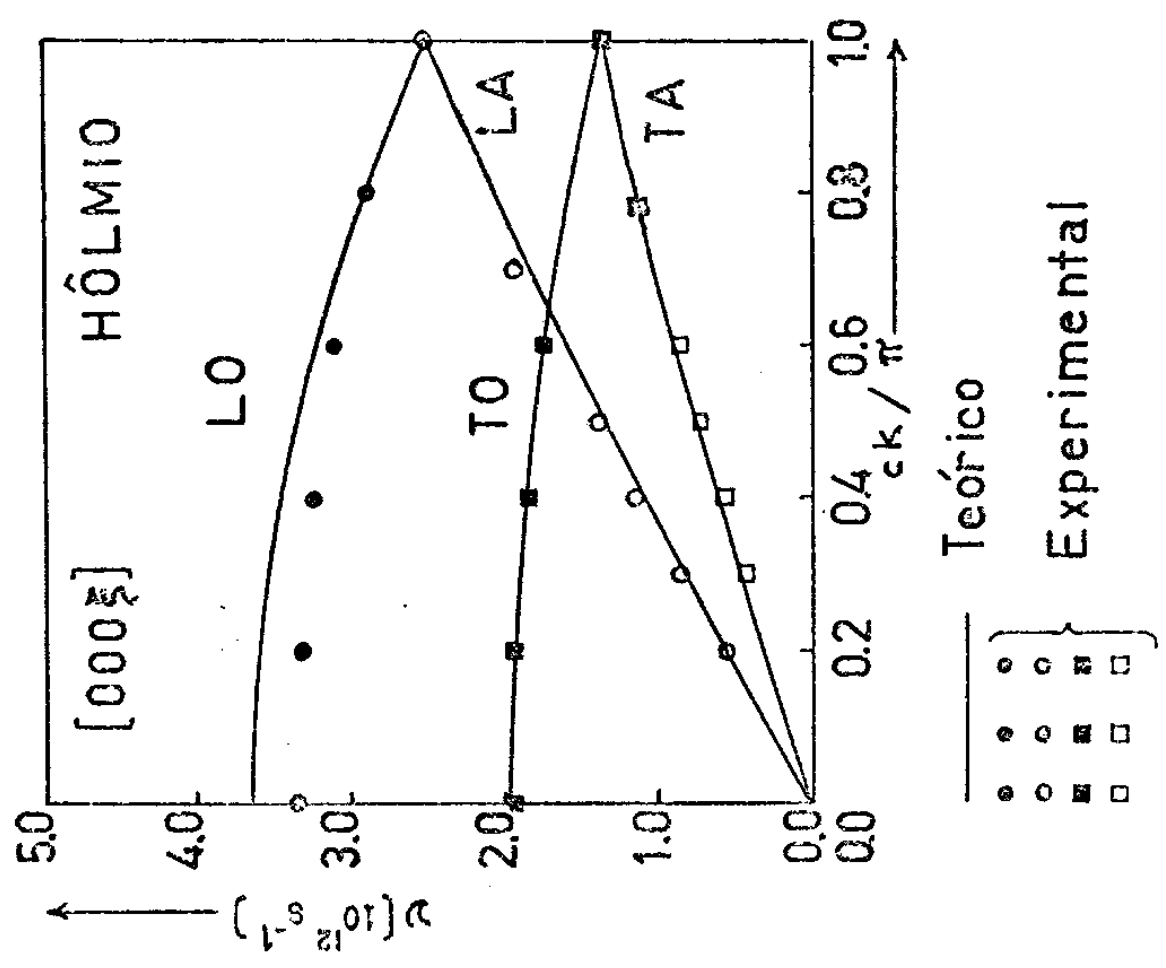


FIG. VIII.78 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,\bar{F},\bar{F},0]$

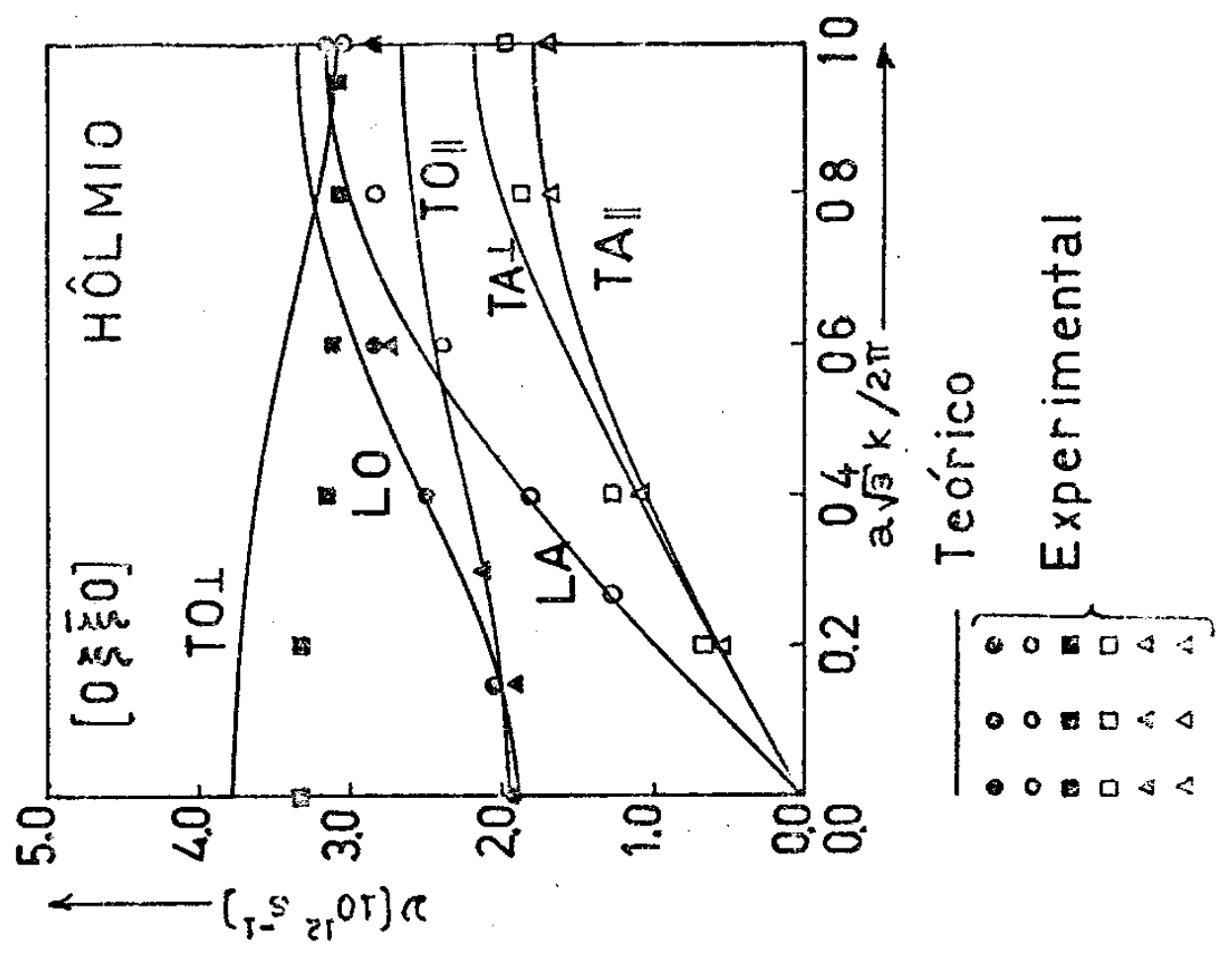


FIG. VIII.79 : Curva ($\theta-T$)

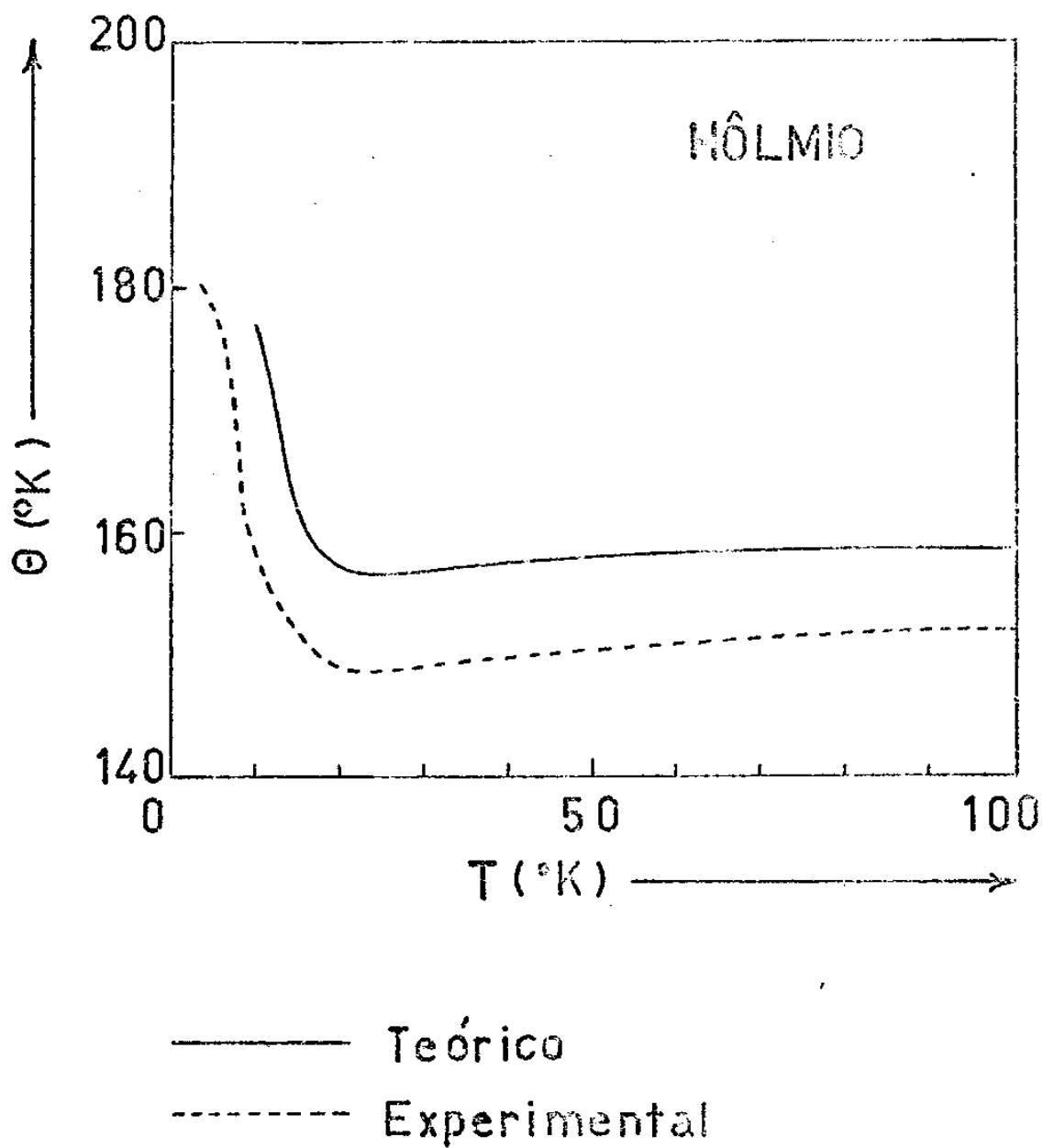


FIG. VIII.80 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,0,0,\xi]$

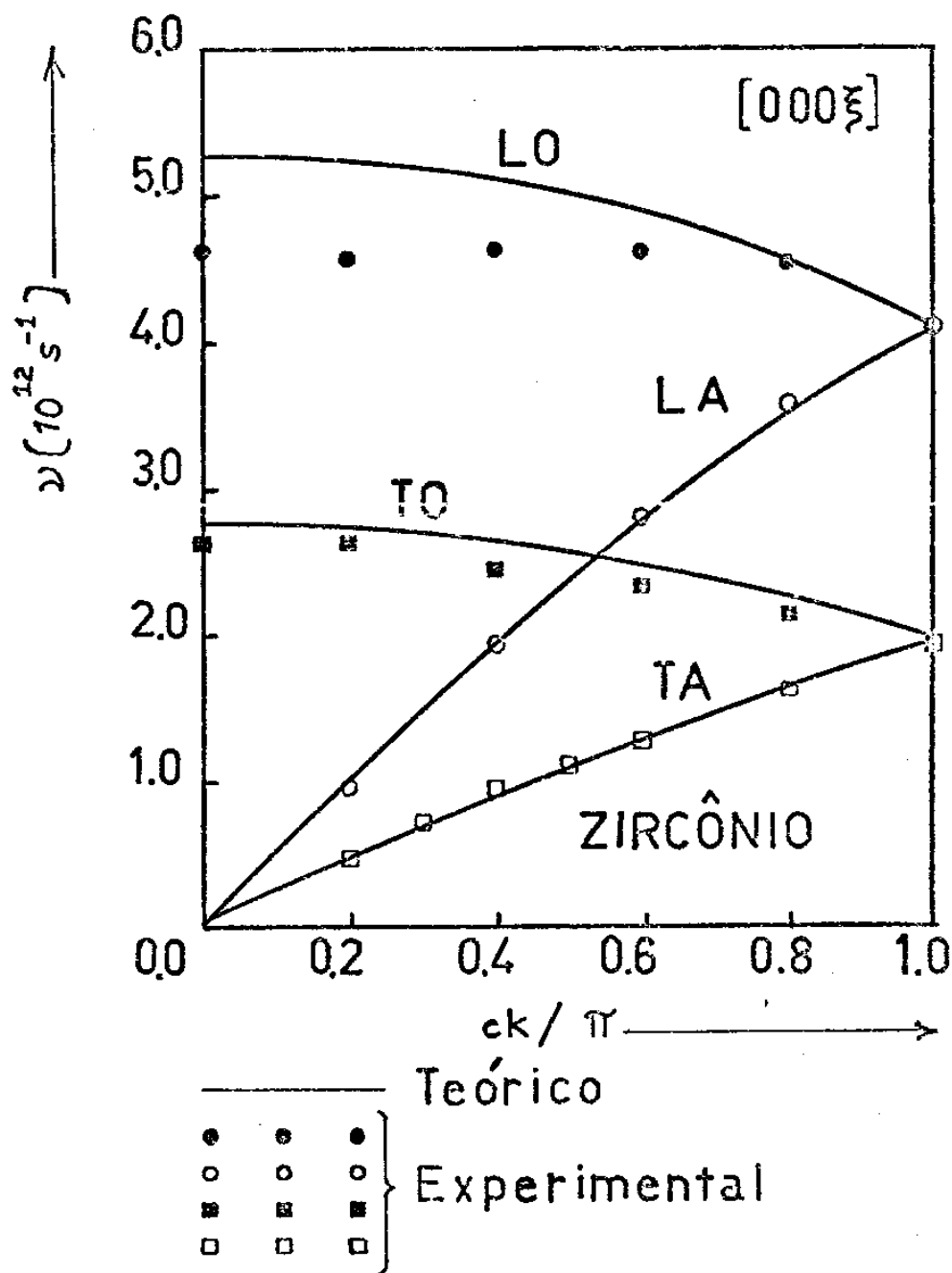


FIG. VIII.81 : Curva de dispersão ao longo da direção $[\bar{c}, \bar{y}, \bar{z}, 0]$.

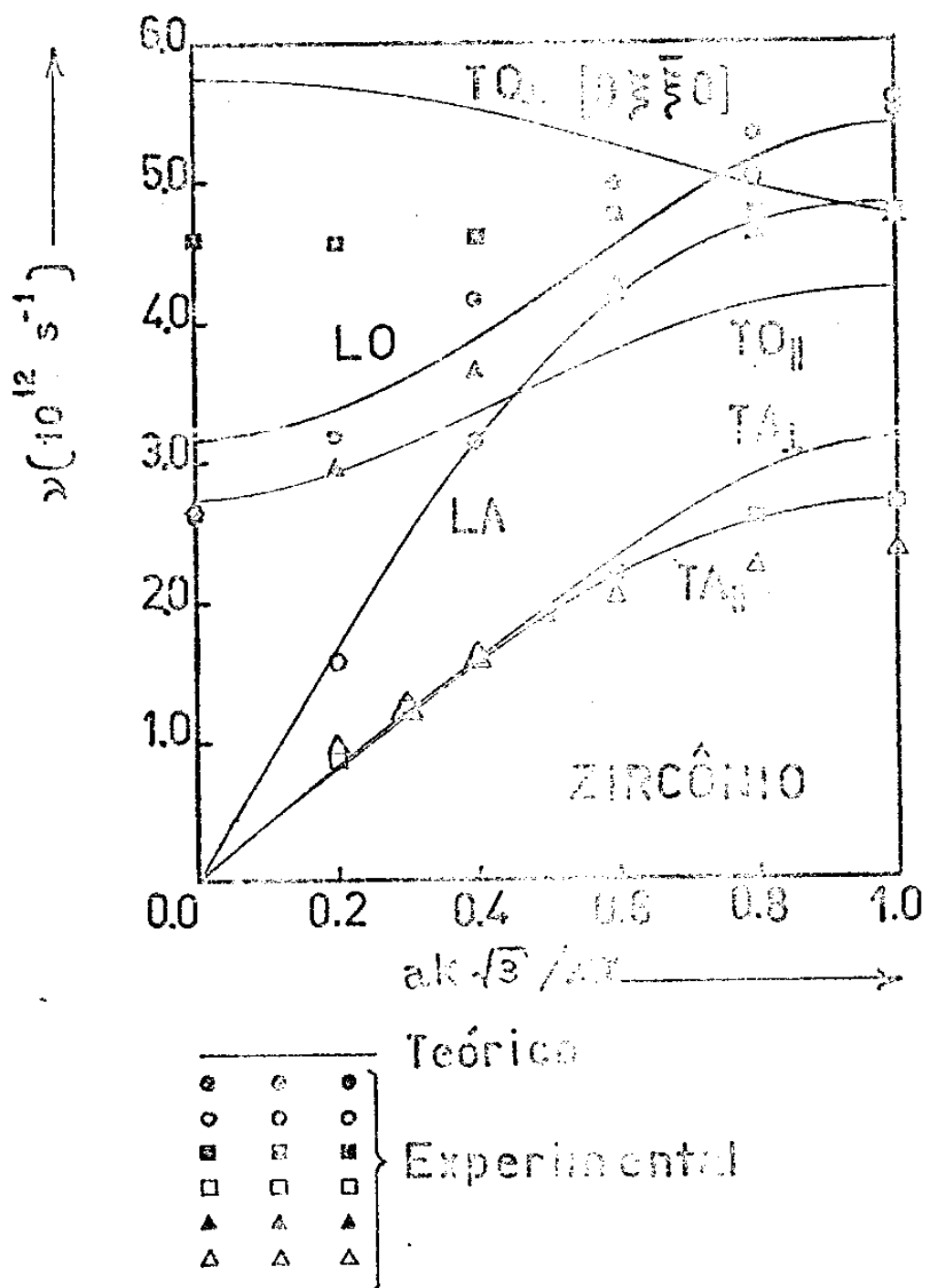


FIG. VIII.82 : Curva (θ -T)

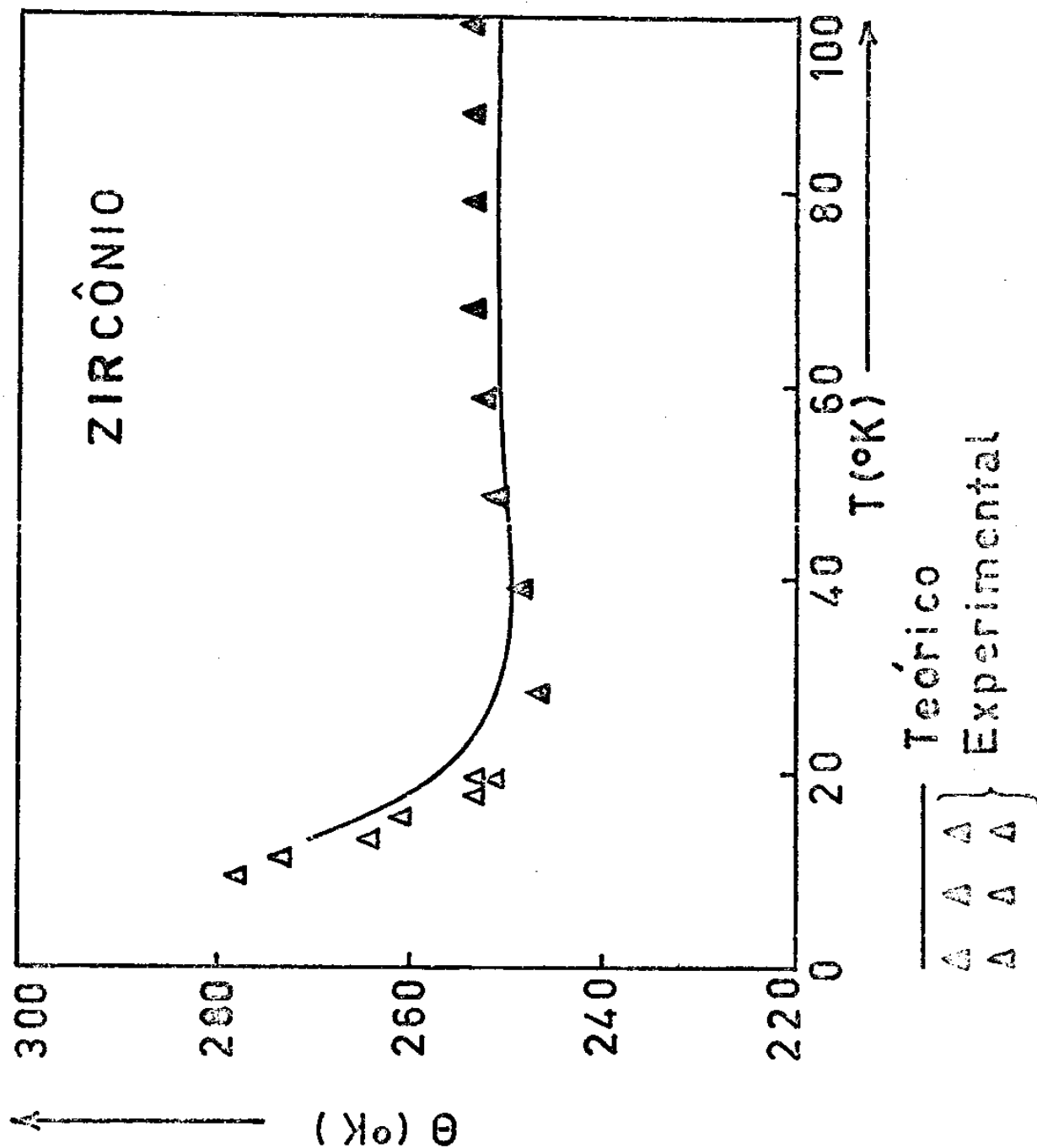


FIG. VIII.83 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,0,0,\frac{\pi}{2}]$

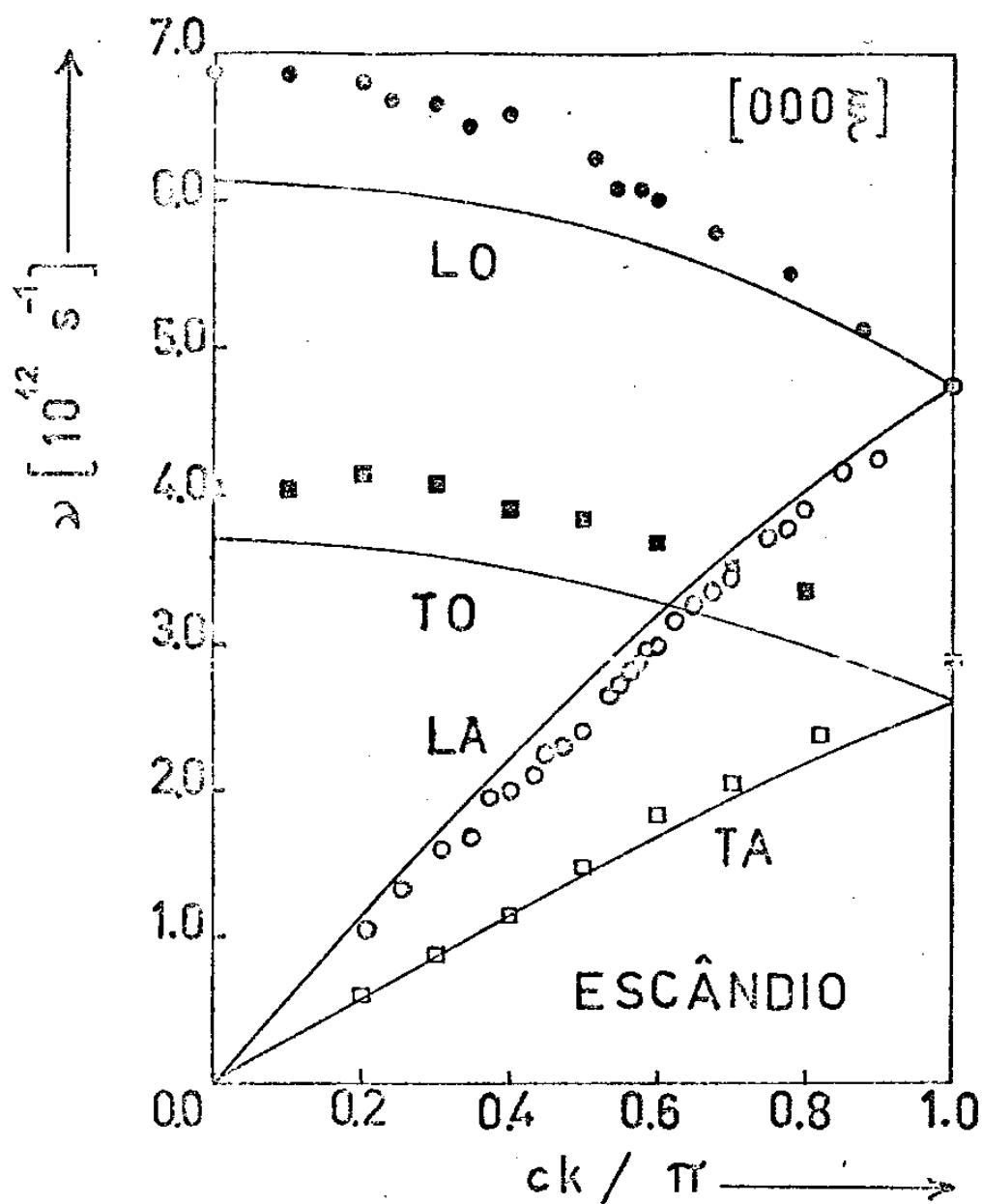


FIG. VIII.84 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0, \xi, \bar{\xi}, 0]$

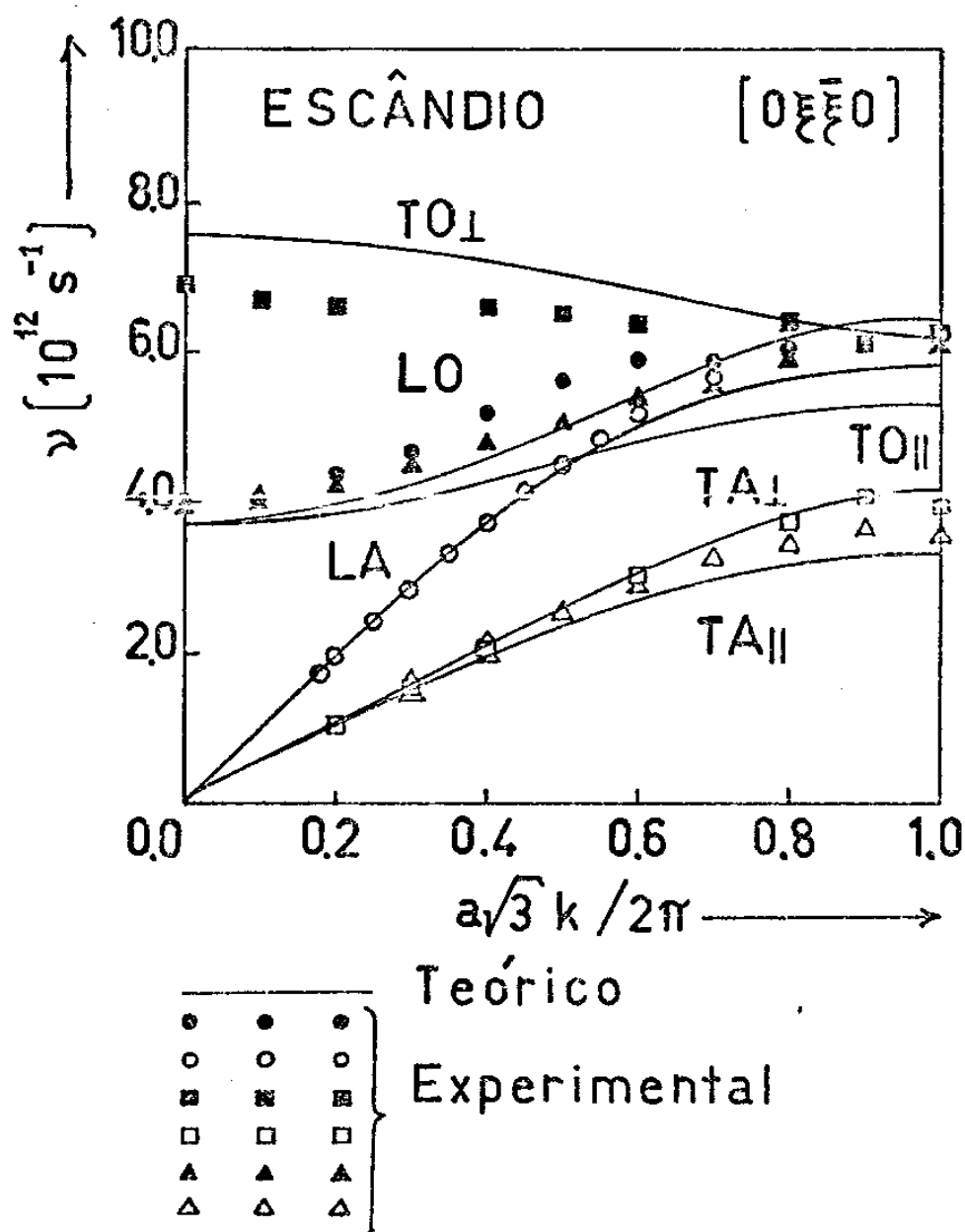


FIG. VIII.85 : Curva (θ -T)

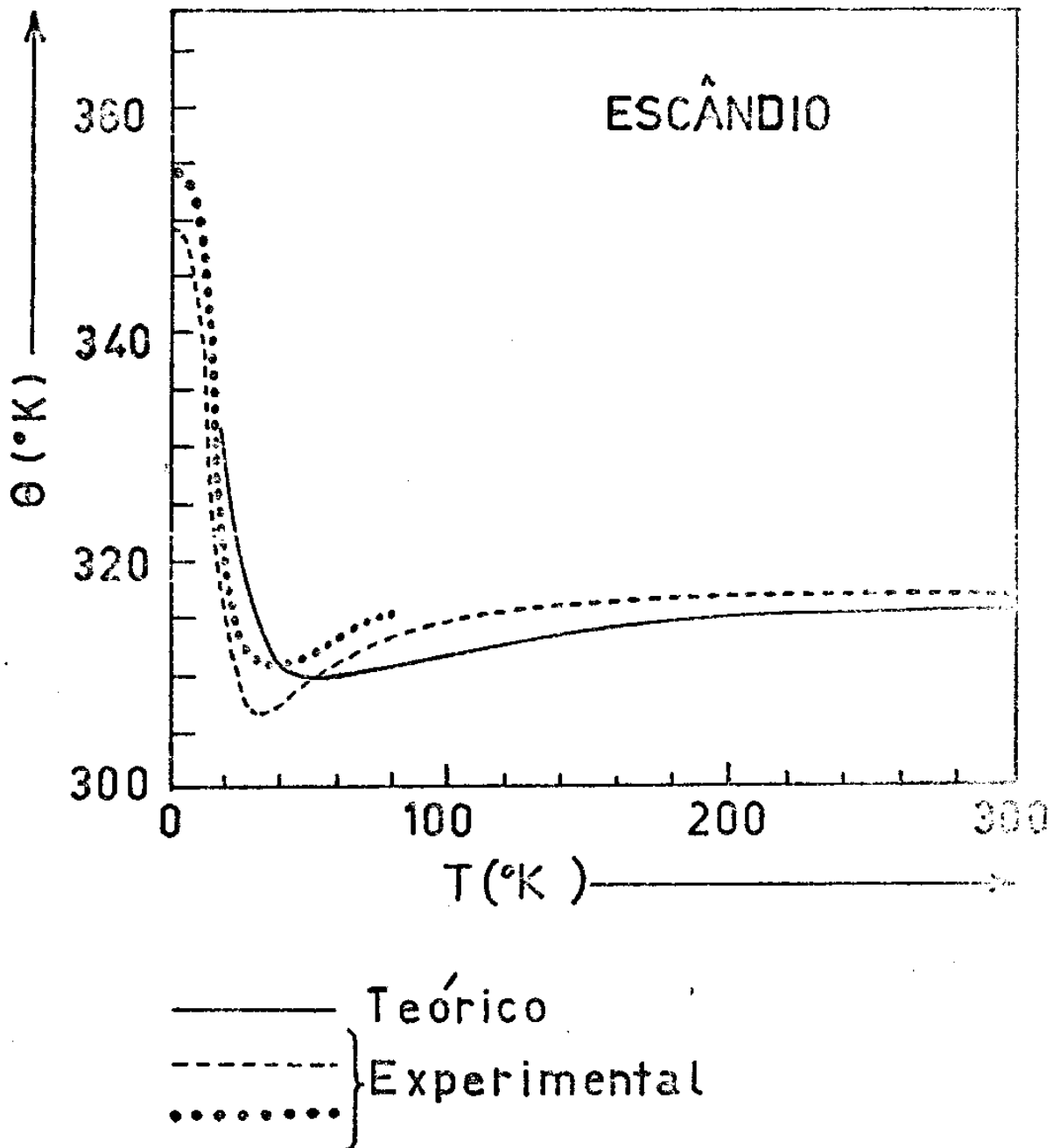


FIG. VIII.86 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,0,0,\xi]$

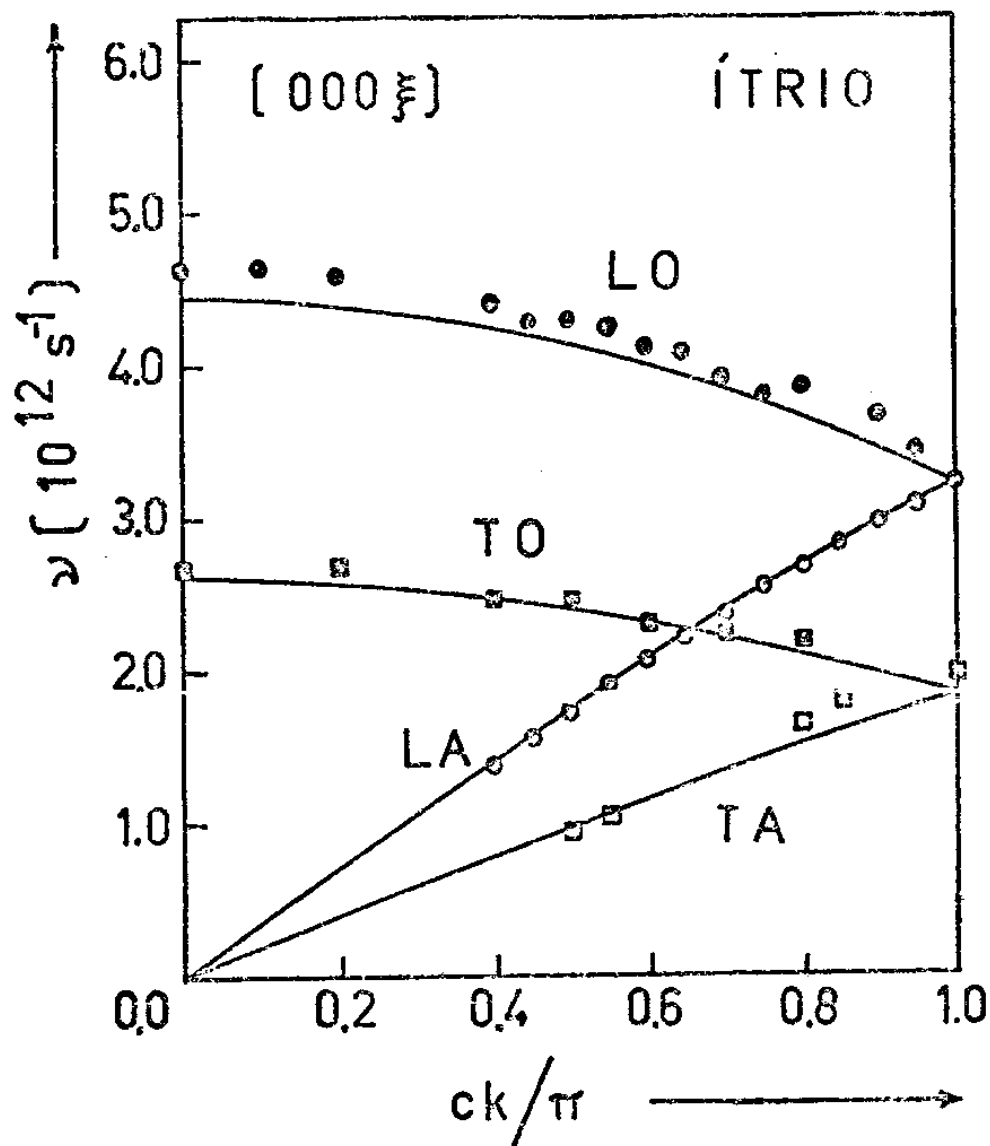
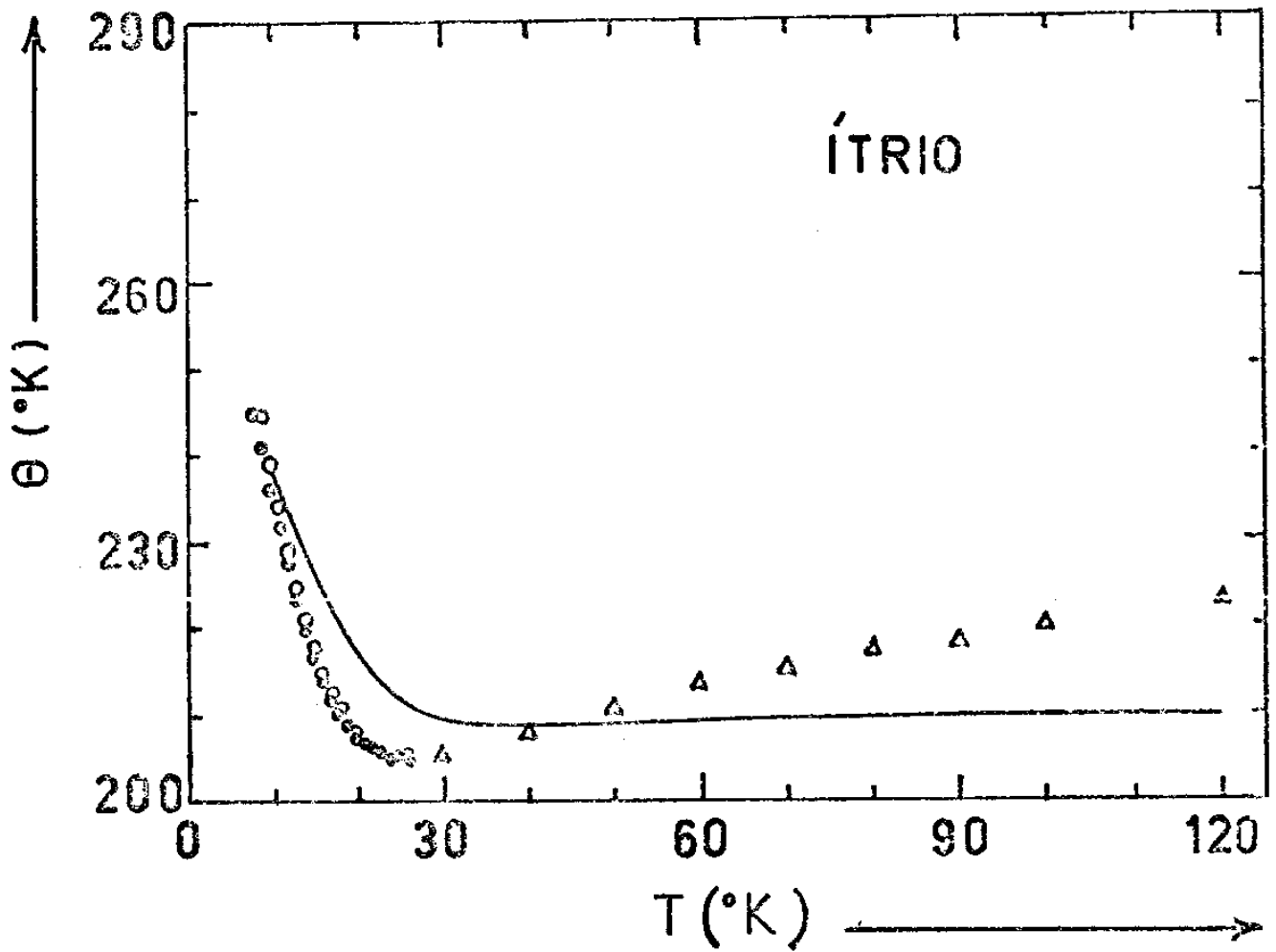


FIG. VIII.88 : Curva (θ -T)



Δ Δ Δ
 $\circ$ $\circ$ $\circ$
 $\bullet$ $\bullet$ $\bullet$

Teórico
 Experimental

FIG. VIII.89 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0,0,0,\xi]$

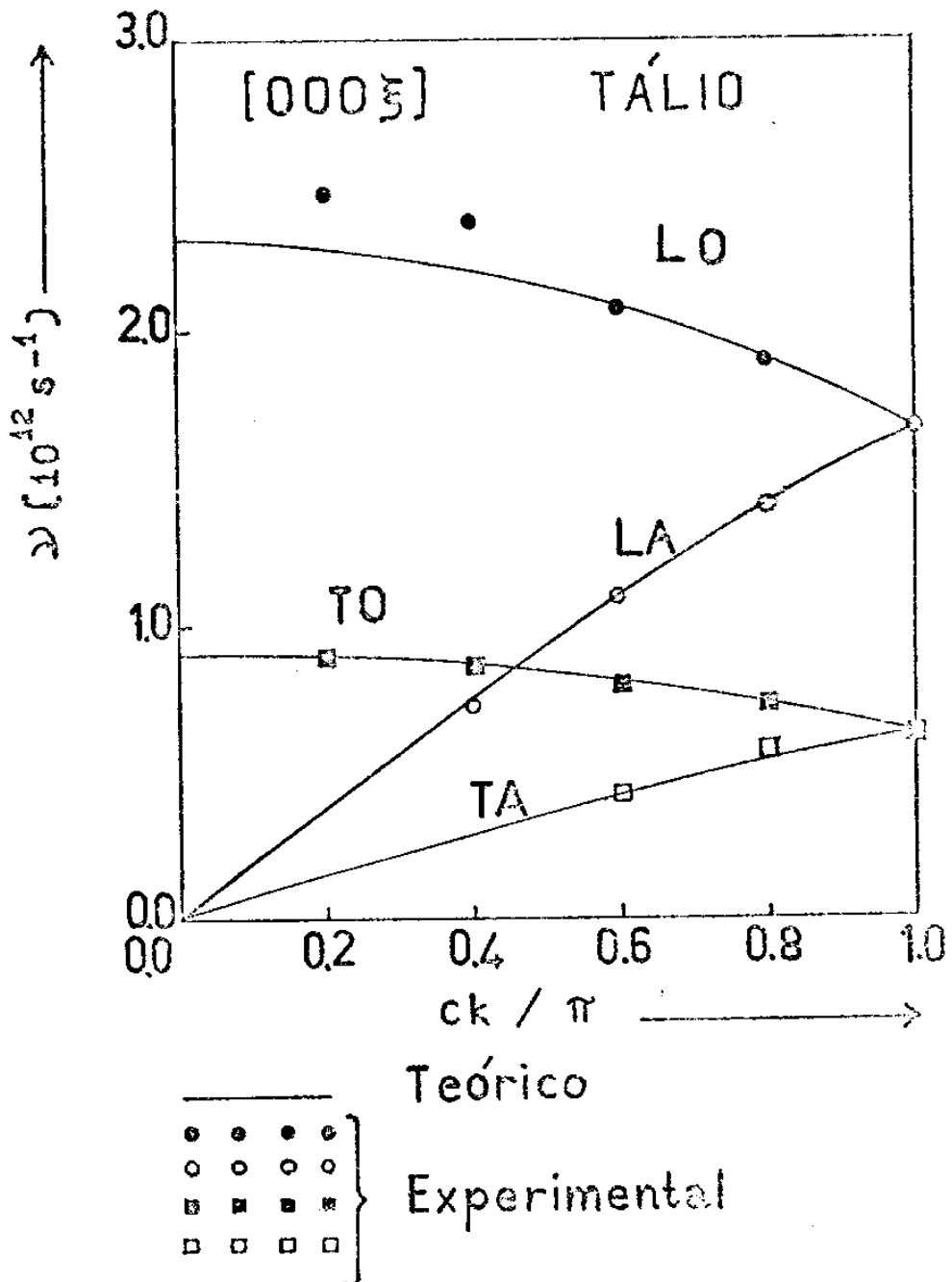
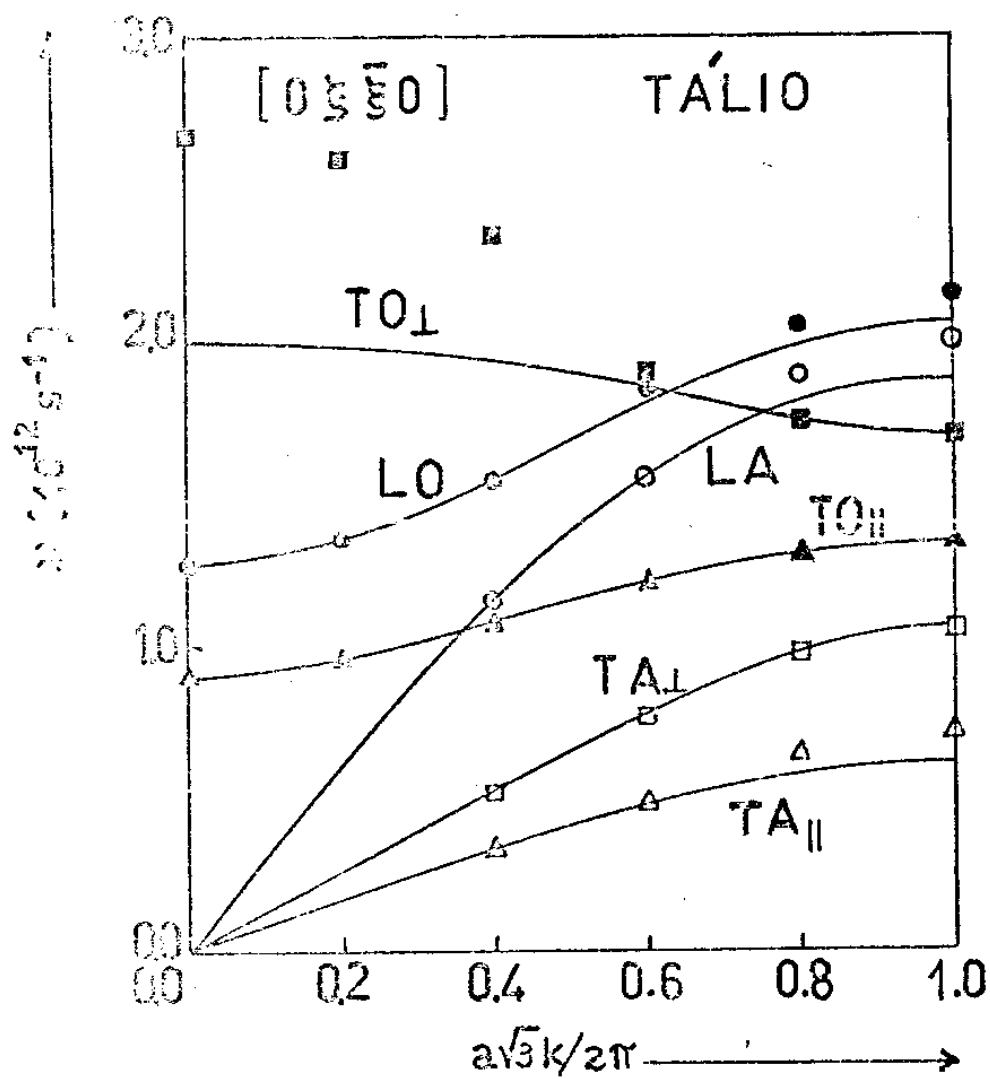
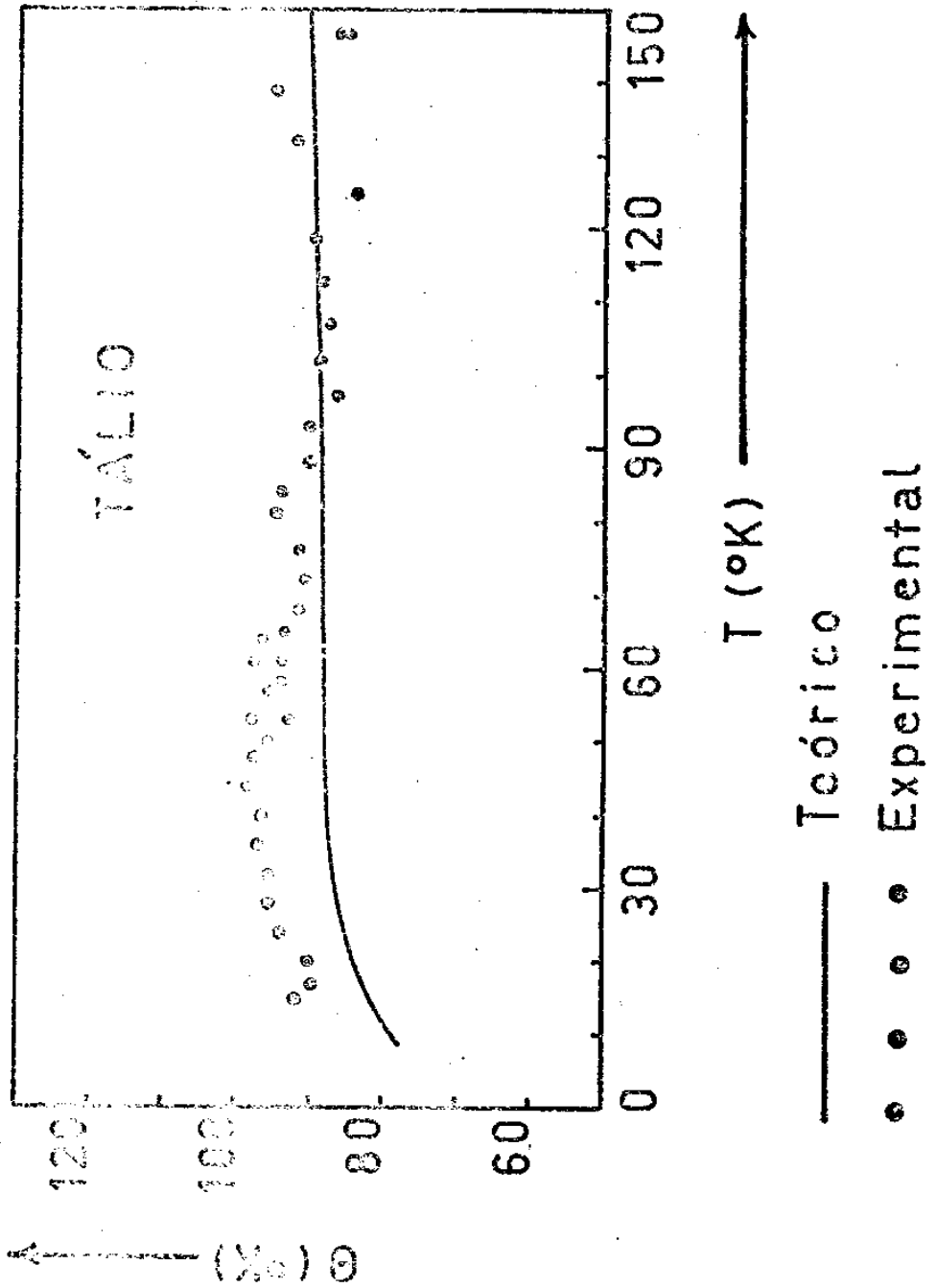


FIG. VIII.90 : Curva de dispersão ao longo da direção $[0, \bar{1}, \bar{1}, 0]$



Teórico
 Experimental

FIG. VIII.91 : Curva $(\theta - T)$



VIII.4 - DISCUSSÃO

Nas páginas anteriores apresentamos estudos sobre a dinâmica de rede para metais cúbicos e h.c.p. com base num modelo fenomenológico. Várias propriedades térmicas desses metais foram calculadas e comparadas com resultados experimentais. Como os metais cúbicos e os metais h.c.p. diferem entre si, consideravelmente, por suas estruturas, achamos por bem dividirmos a presente discussão em duas etapas.

A. Metais Cúbicos

Uma análise crítica dos resultados obtidos, para todos os metais cúbicos, revela que a presente teoria permitiu resultados que reproduziram muito bem os experimentais, tanto com relação às curvas de dispersão de fonons como as curvas (α - T) para a maioria dos metais estudados.

Para a região de baixos vetores de onda, as curvas de dispersão de fonons reproduzem fielmente as experimentais enquanto que para a região de vetores de onda, próximos ao limite da primeira zona de Brillouin, há discrepâncias que, em geral, são pequenas. Tais discrepâncias, para os metais nobres e alcalinos são, praticamente, da ordem de 2% a 5%, para os metais de transição da ordem de 5% a 7% e para o chumbo chega a ser da ordem de 13%. É bom que se tenha em mente que, também os valores experimentais das frequências de fonons apresentam-se com uma imprecisão que chega a ser considerável, na região de altas frequências. Daí as discrepâncias entre os valores das frequências obtidas teoricamente e os experimentais, próximos aos limites da zona de Brillouin podem chegar a ser grandes e não ser removidas.

Quanto à temperatura θ de Debye, os valores teóricos não divergem muito dos valores experimentais, principalmente para temperaturas T no intervalo de 20°K a 100°K . Para a grande maioria dos metais estudados essas divergências não superam o valor de 3%, nessa região de temperatura. Abaixo de 20°K e acima de 100°K as discrepâncias entre os resultados teóricos e os experimentais, para θ , são da ordem de 5% e chega a ser da ordem de 8% para o chumbo. Acharnos que, a principal razão para tais discrepâncias, é que, para temperaturas abaixo de 20°K , o procedimento que usamos para o cálculo da temperatura de Debye torna-se ineficaz e acima de 100°K , o espectro de freqüências de fonons torna-se muito sensível à temperatura na qual as freqüências foram calculadas. Para a maioria dos metais o espectro de fonon foi calculado na temperatura ambiente, exceto para o chumbo que foi a 100°K , Lítio a 98°K , Sódio a 90°K , Potássio a 9°K e Rubídio a 120°K . Para obter uma boa concordância dos resultados teóricos com os experimentais para θ , deveriam ter sido usados os valores das constantes elásticas a 0°K . Isto, não fizemos, porque estávamos mais interessados em reproduzir as curvas de dispersão experimentais. Para repetir todos os cálculos a 0°K , estaríamos diante de uma grande dificuldade que é a de conhecer as curvas de dispersão de fonons a essa temperatura.

Torna-se necessário ressaltar aqui, que os metais cúbicos têm sido estudados extensivamente por diversos modelos teóricos fenomenológicos e quânticos.

Os modelos de ions pontuais indicaram que as interações interatômicas em metais cúbicos apresentam um longo alcance, estendendo-se até aos quintos vizinhos mais próximos (Sódio) e até aos décimos e décimos quintos vizinhos mais próximos (Chumbo e Mg

tais de transição).

O modelo original de Launay ³³ obteve um grande sucesso reproduzindo razoavelmente os resultados experimentais para as curvas ($\Theta - T$), mas apresentou falhas em reproduzir as frequências de fonons experimentais. O modelo de Bathia ⁴⁹ seguiu as mesmas linhas do modelo de Launay. ³³

Os modelos de Sharma e Joshi ^{42, 43} e o de Krebs ^{51, 53} foram superiores comparados aos modelos de Launay e Bathia. ³³ ⁴⁹

O modelo de Toya ²⁰⁴ deu excelentes resultados para as frequências de fonons do Sódio e Cobre.

Os cálculos de Harrison, Animalu e Schneider ²⁰⁵ e Stoll ²⁰⁶ ²⁰⁷, usando a teoria do pseudopotencial foram armas extremamente úteis para a interpretação das frequências de fonons experimentais de metais cúbicos.

Uma análise dos resultados apresentados pelo modelo de Launay extendido, podem demonstrar que os resultados dados por este esquema não são inferiores aqueles produzidos por modelos altamente sofisticados.

A concordância com os resultados experimentais para as curvas de dispersão do Cobre e Sódio obtida pelo modelo de Launay extendido, usando-se sete parâmetros disponíveis é deveras marcante.

A conveniência do modelo teórico que apresentamos reside no fato de que ele é matematicamente simples e fisicamente não muito distante da realidade.

B. Metais h.c.p.

Um exame dos resultados apresentados para os metais h.c.p., revelam que o modelo de Launay extendido é extremamente -

útil em predizer as curvas de dispersão de fonons experimentais, ao longo das direções $[0,0,0,\xi]$ e $[0,\xi,\xi,0]$ e as curvas $(\theta - T)$ dos sete metais h.c.p. estudados.

As discrepâncias entre os valores teóricos das frequências de fonons e os experimentais não são muito acentuadas, principalmente na região de vetores de onda mais distantes dos limites da primeira zona de Brillouin e do centro da zona para os ramos óticos.

A dinâmica de rede, para os metais h.c.p. é mais complicada que para metais cúbicos, porque aqueles apresentam, também, os ramos óticos.

Pode-se observar que o presente modelo teórico tem reproduzido, com sucesso, os ramos acústicos experimentais. Quanto aos ramos óticos, alguns deles apresentam discrepâncias mais acentuadas entre os resultados teóricos e os experimentais, que podem chegar até a 25% , o que acontece para o ramo $T0_{\perp}$ do Zircônio e Tálho, próximo ao centro da zona de Brillouin.

Para os ramos óticos, provavelmente o mecanismo que empregamos para levar em conta a interação eletrôn-ion, não se ajusta muito bem, porquanto, assumimos invariavelmente que o gás de eletrons modifica as componentes longitudinais quer sejam elas óticas ou acústicas.

A simplicidade desta consideração parece ter sido violada para alguns dos metais h.c.p.

Quanto as curvas $(\theta - T)$, a concordância dos resultados teóricos com os experimentais é muito boa apresentando um desvio que, em geral, é da ordem de 5% .

Duas feições importantes para a estrutura h.c.p. devem ser notadas :

1. a introdução de constantes de força diferentes para as componentes longitudinal e transversal da onda é justificada para os ramos acústicos. Sua aplicabilidade para os ramos óticos foi assumida por uma questão de conveniência.
2. a igualdade das duas constantes de força $\epsilon = \epsilon'$ foi feita mais por uma conveniência matemática do que propriamente por uma razão física, devendo-se acrescentar que na expressão do "bulk modulus", para os metais h.c.p., o termo proporcional a $(\epsilon - \epsilon')$ não comparece e conseqüentemente a igualdade acima, não altera a sua contribuição.

Deve-se ressaltar que os metais h.c.p., tal como os metais cúbicos, têm sido estudados por diversos modelos teóricos. Diversos pesquisadores experimentais têm ajustado suas curvas de dispersão de fonons usando o modelo axialmente simétrico modificando utilizando 13 a 18 parâmetros disponíveis. Outros trabalhos têm sido feitos, usando-se modelos fenomenológicos, dispondo de 7 a 9 parâmetros. Modelos quânticos têm sido desenvolvidos por Roy e Venkataraman e, Kagan.²⁰⁹ Cálculos, usando-se a teoria do pseudopotencial, têm sido feitos por King e Cutler,²¹⁰ e, Schneider e Stoll.²¹¹ Uma análise crítica dos resultados apresentados por todos os outros modelos teóricos revela que eles não têm sido melhores do que aqueles apresentados pela presente teoria.

VIII.5 - CONCLUSÃO

O presente tratamento teórico da dinâmica de rede dos 23 metais aqui abordados, 16 cúbicos e 7 h.c.p., usando-se um modelo chamado de modelo de Launay extendido é motivado pelas seguintes razões :

1. O modelo original de Launay³³ foi desenvolvido para metais cúbicos por volta de 1955, quando não existiam valores experimentais para as frequências de fonons. A existência de valores experimentais para estas frequências demonstraram a falha do modelo de Launay³³.
2. A interpretação das curvas de dispersão de fonons experimentais com base no modelo de ions pontuais de Born-Von-Kármán⁸ ou modelo axialmente simétrico, mostraram que as interações interatômicas, em metais, apresentam um longo alcance além dos segundos-vizinhos quando o modelo de Launay³³ considerou, apenas, essa interação até os segundos vizinhos, o que contribuiu consideravelmente para a falha do seu modelo.
3. Nós generalizamos, então, a teoria de Launay considerando interações interatômicas até os n-ésimos vizinhos mais próximos e também envolvendo estruturas mais complexas, com mais de um átomo por cela unitária.
4. Os resultados apresentados por este trabalho revelam o sucesso do modelo tanto na descrição das curvas de dispersão como nas curvas (0 - T) determinadas experimentalmente.

Entretanto, o modelo teórico desenvolvido, apresenta ainda, algumas falhas, que, provavelmente, algumas poderão ser removidas :

1. O gás de eletrons considerado, não modifica as componentes -

transversais da onda .

2. A periodicidade da rede, no espaço recíproco, não é conservada .
3. A teoria não considera a importância dos eletrons de valência. Nenhuma distinção é feita entre os metais monovalentes, bivalentes, trivalentes, ...

Iremos tentar generalizar a teoria, aqui apresentada , com o objetivo de cobrir estas falhas, se for possível.

TABLE A5-1. DEBYE HEAT-CAPACITY FUNCTION, $C_v/3R$, AS A FUNCTION OF θ_D/T
When $\frac{\theta_D}{T} \geq 13$, $\frac{C_v}{3R} = 77.927 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$

θ_D/T	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.0	1.0000	0.9995	0.9980	0.9955	0.9920	0.9876	0.9822	0.9759	0.9687	0.9606	0.9517
1.0	0.9517	0.9420	0.9315	0.9203	0.9085	0.8960	0.8828	0.8692	0.8550	0.8404	0.8254
2.0	0.8254	0.8100	0.7943	0.7784	0.7624	0.7459	0.7294	0.7128	0.6961	0.6794	0.6628
3.0	0.6628	0.6461	0.6296	0.6132	0.5968	0.5807	0.5647	0.5490	0.5334	0.5181	0.5031
4.0	0.5031	0.4883	0.4738	0.4595	0.4458	0.4320	0.4187	0.4057	0.3930	0.3807	0.3686
5.0	0.3686	0.3569	0.3455	0.3345	0.3237	0.3133	0.3031	0.2933	0.2838	0.2745	0.2656
6.0	0.2656	0.2569	0.2486	0.2405	0.2326	0.2251	0.2177	0.2107	0.2038	0.1972	0.1909
7.0	0.1909	0.1847	0.1788	0.1730	0.1675	0.1622	0.1570	0.1521	0.1473	0.1426	0.1382
8.0	0.1382	0.1339	0.1297	0.1257	0.1219	0.1182	0.1146	0.1111	0.1078	0.1046	0.1015
9.0	0.1015	0.09847	0.09558	0.09280	0.09011	0.08751	0.08500	0.08259	0.08025	0.07800	0.07582
10.0	0.07582	0.07372	0.07169	0.06973	0.06783	0.06600	0.06424	0.06253	0.06087	0.05928	0.05773
11.0	0.05773	0.05624	0.05479	0.05339	0.05204	0.05073	0.04946	0.04823	0.04705	0.04590	0.04478
12.0	0.04478	0.04370	0.04265	0.04164	0.04066	0.03970	0.03878	0.03788	0.03701	0.03617	0.03535
13.0	0.03535	0.03455	0.03378	0.03303	0.03230	0.03160	0.03091	0.03024	0.02959	0.02896	0.02835
14.0	0.02835	0.02776	0.02718	0.02661	0.02607	0.02553	0.02501	0.02451	0.02402	0.02354	0.02307
15.0	0.02307	0.02262	0.02218	0.02174	0.02132	0.02092	0.02052	0.02013	0.01975	0.01938	0.01902

APPENDICE B

TABLE VI. THE FACTOR f FOR THE FCC AND FCC LATTICES

u/l_m	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.9	0.9382	0.9225	0.8738	0.8117	0.7412	0.6637	0.5785	0.4841	0.3775	0.2499
0.8	0.8724	0.8413	0.7955	0.7399	0.6767	0.6064	0.5288	0.4428	0.3453	0.2288
0.7	0.8019	0.7654	0.7207	0.6692	0.6110	0.5479	0.4778	0.4060	0.3122	0.2071
0.6	0.7260	0.6883	0.6455	0.5978	0.5455	0.4882	0.4254	0.3561	0.2781	0.1849
0.5	0.6437	0.6072	0.5674	0.5241	0.4772	0.4265	0.3714	0.3110	0.2431	0.1621
0.4	0.5536	0.5202	0.4846	0.4465	0.4058	0.3623	0.3154	0.2642	0.2070	0.1386
0.3	0.4542	0.4256	0.3955	0.3637	0.3302	0.2947	0.2567	0.2154	0.1693	0.1141
0.2	0.3429	0.3208	0.2979	0.2739	0.2488	0.2224	0.1942	0.1630	0.1293	0.0881
0.1	0.2147	0.2012	0.1873	0.1727	0.1571	0.1415	0.1243	0.1056	0.0844	0.0559

APPENDICE C

TABLE VIII. THE FACTOR f' FOR THE FCC LATTICE

t/t_m	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.9	68.10	70.17	70.24	68.76	65.41	59.11	46.94	29.74	-49.52	-371.1
0.8	67.16	67.46	66.59	64.22	59.65	51.32	35.58	2.46	-54.66	-470.6
0.7	65.29	64.30	62.16	58.31	51.73	40.39	19.65	-22.99	-133.1	-620.8
0.6	61.76	59.36	55.51	49.54	40.01	24.27	-3.69	-39.93	-209.9	-827.6
0.5	55.11	50.78	44.53	35.33	21.34	-1.04	-39.63	-116.1	-309.7	-1143
0.4	42.14	34.82	24.71	10.31	-19.51	-44.67	-150.5	-311.7	-437.6	-7660
0.3	14.76	2.07	-15.00	-35.73	-73.24	-126.6	-216.9	-392.5	-627.5	-2654
0.2	-54.11	-78.92	-111.9	-157.3	-223.1	-324.3	-495.4	-827.7	-1647	-4951
0.1	-231.2	-403.9	-500.7	-634.5	-828.6	-1123	-1535	-2610	-4923	-13142

TABLE VII. THE FACTOR f' FOR THE BCC LATTICE

t/t_m	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.9	61.23	65.31	67.84	70.20	72.89	76.31	81.04	88.18	100.6	131.1
0.8	62.84	65.35	67.85	70.51	73.60	77.46	82.65	90.31	103.5	135.5
0.7	64.24	66.45	68.90	71.68	75.00	79.17	84.73	92.84	105.7	140.6
0.6	66.15	68.30	70.77	73.66	77.16	81.56	87.43	96.01	110.7	146.9
0.5	68.76	70.95	73.49	76.50	80.16	84.78	90.97	100.1	113.9	154.9
0.4	72.23	74.62	77.27	80.41	84.25	89.14	95.74	105.6	122.9	165.6
0.3	77.41	79.80	82.60	85.94	90.05	95.36	102.7	113.7	133.5	182.1
0.2	85.17	87.80	90.92	94.70	99.46	105.7	114.5	125.1	152.5	208.6
0.1	101.6	105.2	109.6	115.1	122.1	131.4	144.6	161.3	197.0	264.7

R E F E R E N C I A S

1. P.L. Dulong e A.T. Petit, Ann. Chim. et Phys. 2 10, 395 (1819).
2. A. Sommerfeld, Z. Physik 47, 1 (1928).
3. A. Einstein, Ann. Physik 22, 180 (1907).
4. A. Einstein, Ann. Physik 22, 800 (1907).
5. A. Einstein, Ann. Physik 31, 679 (1911).
6. W. Nerst e F.A. Lindemann, Z. Elektrochem. 17, 817 (1911).
7. P. Debye, Ann. Physik 39, 789 (1912).
8. M. Born e T. von Kārmān, Physik. Z. 13, 297 (1912).
9. M. Blackman, Proc. Camb. Phil. Soc. 33, 94 ; Proc. Roy. Soc. A159 , 416 (1937).
10. E. Montroll, J. Chem. Phys. 10, 218 (1943); J. Chem. Phys. 11, 481 (1943).
11. J. de Launay, Solid State Phys. 2, 219 (1956).
12. A.A. Maradudin, E.W. Montroll, e G.H. Weiss, "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation". Academic Press, New York, 1963.
13. F. Seitz, "The Modern Theory of Solids". McGraw-Hill, New York, 1940.
14. J.M. Ziman, "Electrons and Phonons". Oxford Univ. Press, London and New York, 1960.
15. M. Born e K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices" . Oxford Univ. Press , London and New York, 1954.
16. G. Leibfried, in "Handbuch der Physik" (S. Flügge, ed.), Vol.7/II, p. 104 . Springer, Berlin, 1955.
17. M. Blackman, in "Handbuch der Physik" (S. Flügge, ed.), Vol.7/II, p. 235 . Springer, Berlin, 1955.
18. R.E. Peierls, "Quantum Theory of Solids". Oxford Univ. Press , London and New York, 1956.

19. G. Leibfried and W. Ludwig, Solid State Phys. 12, 276 (1958).
20. W. Cochran, Rept. Progr. Phys. 26, 1 (1963).
21. J.A. Krumhansl, J. Appl. Phys. Suppl. 33, 307 (1962).
22. M. Lax, in "Lattice Dynamics" (R.F. Wallis, ed.) p. 583 .
Pergamon Press, Oxford, 1965.
23. M. Blackman, Proc. Roy. Soc. A148 , 365 (1935).
24. M. Blackman, Proc. Roy. Soc. A149 , 117 (1935).
25. M. Blackman, Reports on Progress in Physics 8, 11 (1941).
26. M. Blackman, "Handbuch der Physik" ~~Pt. I~~, 7, 325 (Springer- →
Verlag, Berlin), 1955.
27. B. Dayal, Proc. Ind. Acad. Sc. A20, 24 (1944).
28. G.K. Horton e H. Schiff, Proc. Roy. Soc. A250, 248 (1959).
29. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. A153, 622 (1935), Proc. Roy. Soc.
A157, 444 (1936).
30. P.C. Fine, Phys. Rev. 56, 355 (1939).
31. R.B. Leighton, Revs. Mod. Phys. 20, 165 (1948).
32. E. Bauer, Phys. Rev. 92, 58 (1953).
33. J. de Launay, J. Chem. Phys. 21, 1975 (1953).
34. S.P. Singh, Phys. Stat. Sol. 2, 713, 1165 (1962).
35. S.P. Singh, Can. J. Phys. 45, 1655 (1967).
36. B. Dayal e S.P. Singh, Proc. Phys. Soc. (London) 78, 1495
(1961).
37. B. Sharan, Phys. Stat. Sol. 1, 243 (1961).
38. B. Dayal e B. Sharan, Proc. Roy. Soc. A259, 361 (1960).
39. B. Dayal e B. Sharan, Proc. Roy. Soc. A262, 136 (1961).
40. P.L. Srivastava, Phys. Stat. Sol. 2, 713 (1962).
41. G. Leibfried e W. Brenig, Z. Physik 134, 451 (1953).
42. P.K. Sharma e S.K. Joshi, J. Chem. Phys. 39, 2633 (1963).
43. P.K. Sharma e S.K. Joshi, J. Chem. Phys. 40, 662 (1964).
44. R.P. Gupta e P.K. Sharma, Phys. Stat. Sol. 12, 305 (1965).

45. R.P. Gupta e B. Kishore, Phys. Stat. Sol. 13, 261 (1966).
46. S. Pal e P.K. Sharma, Phys. Letters 19, 105 (1965).
47. S. Pal e R.P. Gupta, Solid Stat. Comm. 4, 83 (1966).
48. R.P. Gupta e B. Dayal, Phys. Stat. Sol. 8, 115 (1965).
49. A.B. Bhatia, Phys. Rev. 97, 363 (1955).
50. M. Lax, Proc. Intern. Conf. on Lattice Dynamics, Copenhagen, Paper A24 .
51. K. Krebs, Phys. Letters 10, 12 (1964).
52. M. Lax, in "Lattice Dynamics" (R.F. Wallis, ed.) p. 179 Pergamon Press, Oxford, (1965).
53. K. Krebs, Phys. Rev. 138, A143 (1965).
54. J.S. Langer e S.H. Vosko, Phys. Chem. Solids 12, 196 (1959).
55. P.S. Mahesh e B. Dayal, Phys. Stat. Sol. 9, 351 (1965).
56. M. Laval, Bull. Soc. Franc. Miner. 64, 1 (1941).
57. K. Lonsdale, Rep. Progr. Phys. 9, 256 (1942).
58. M. Born, Rep. Progr. Phys. 9, 254 (1942).
59. A.A. Maradudin, E.W. Montroll e G.H. Weiss, "Solid State Physics", supplement 3, (Seitz and Turnbull ed.), Academic Press, London (1963).
60. W. Cochran, Rept. Progr. Phys. 26, 1 (1963).
61. W. Cochran, in "Phonons and Phonon Interactions" (T.A. Bak, ed.), p. 102 . Benjamin, New York (1964).
62. R.W. James, "Optical Principles of the Diffraction of X-Rays". Bell, London, (1948).
63. J.C. Slater, Rev. Mod. Phys. 30, 197 (1958).
64. W.A. Wooster, "Diffuse X-Ray Reflections from Crystals". Oxford Univ. (Clarendon) Press, London and New York (1962).
65. H. Olmer, Acta Cryst. 1, 57 (1948).
66. C.B. Walker, Phys. Rev. 103, 547, 558 (1956).
67. H. Curien, Acta Cryst. 5, 393 (1952).
68. E.H. Jacobsen, Phys. Rev. 97, 654 (1955).

69. R.E. Joynson, Phys. Rev. 94, 851 (1954).
70. W.M. Lomer e G.G. Low, in "Thermal Neutron Scattering" (P.A. Egelstaff, ed.), p. 1. Academic Press, New York (1965).
71. P.K. Iyengar, in "Thermal Neutron Scattering" (P.A. Egelstaff, ed.), p. 97. Academic Press, New York (1965).
72. B.N. Brockhouse e A.T. Stewart, Rev. Mod. Phys. 30, 236 (1958).
73. R.S. Carter, H. Palevsky e D.J. Hughes, Phys. Rev., 106, 1168 (1957).
74. J.L. Yarnell e J.L. Warren, J. Chem. Phys. 25, Suppl. (1964).
75. R. Stedman e G. Nilsson, in "Inelastic Scattering of Neutrons" Vol. I, p. 211, IAEA, Vienna (1965).
76. D. Cribier et al, J. Phys. Radium, 21, 69 (1960).
77. S.K. Sinha, Phys. Rev. 143, 422 (1966).
78. E.C. Svensson, B.N. Brockhouse e J.M. Rowe, Phys. Rev., 155, 619 (1967).
79. A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse, R.N. March, A.T. Stewart e R. Bowers, Phys. Rev., 128, 1112 (1962).
80. P.K. Iyengar, G. Venkataraman, K.R. Rao, P.R. Vijayaraghavan e A.P. Roy, in "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids", Vol. II, p. 99, IAEA, Vienna (1963).
81. R.E. Schmunk, R.M. Brugger, P.D. Randolph e K.A. Strong, Phys. Rev., 128, 562 (1962).
82. G.G.E. Low, Proc. Phys. Soc. (London), 79, 479 (1962).
83. B.N. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K.R. Rao, e A.D.B. Woods, Phys. Rev., 128, 1099 (1962).
84. Y. Nakagawa e A.D.B. Woods, Phys. Rev. Letters, 11, 271 (1963).
85. S.H. Chen e B.N. Brockhouse, Solid State Comm., 2, 73 (1964).
86. A.D.B. Woods, Bull. Am. Phys. Soc., 9, 83 (1964).
87. R.J. Birgeneau, J. Cordes, G. Dolling e A.D.B. Woods, Phys. Rev., 135, A1359 (1965).
88. S.H. Chen e B.N. Brockhouse, Bull. Am. Phys. Soc., 9, 83 (1964).

89. G. Borgonovi, G. Caglioti e J.J. Antal, Phys. Rev., 132, 683 (1963).
90. R.A. Cowley, A.D.B. Woods e G. Dolling, Phys. Rev., 150, 487 (1966).
91. J.M. Rowe et al, Physics in Canada, 22, 24 (1966).
92. C.M. Eisenhauer, I. Pelah, D.J. Hughes e H. Palevsky, Phys. Rev., 109, 1046 (1958).
93. A.T. Stewart e B.N. Brockhouse, Rev. Mod. Phys., 30, 250 (1958).
109, 1046 (1958).
94. K.C. Turberfield e P.A. Egelstaff, Phys. Rev., 127, 1017 (1962).
95. R. Haas, W. Kley, K.H. Krebs e R. Rubin, in "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids", Vol. II, p.145, IAEA, Vienna (1963).
96. M.G. Zemlyanov, Yu.M. Kagan, N.A. Tchernoplekov e A.G. Tchetserin, in "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids" , Vol. II, p. 125, IAEA, Vienna (1963).
97. W. Gläser, F. Carvalho e G. Ehret, in "Inelastic Scattering of Neutrons", Vol. I, p. 99, IAEA, Vienna (1965).
98. B. Mozer, K. Otnes e H. Palevsky, in "Lattice Dynamics (R.F. Wallis, ed.), p. 63, Pergamon Press, Oxford (1965).
99. R.M. Brugger, A.E.R.E. (Harwell) Report R 4562 (unpublished) (1964).
100. B. Mozer, K. Otnes e H. Palevsky, J. Phys. Chem. Solids , Suppl., 1, 63 (1965).
101. N.A. Tchernoplekov, M.G. Zemlyanov, A.G. Tchetserin e B.G. Lyashtchenko, in "Inelastic Scattering of Neutrons from Solids and Liquids", Vol. II, p. 159, I.A.E.A., Vienna (1963).
102. G.N. Lewis e M. Randall, "Thermodynamics", Ap. 5, 660 , McGraw-Hill (1961).
103. J. de Launay, J. Chem. Phys., 22, 1676 (1954).
104. W. Buhrer, T. Schneider e W. Gläser, Solid State Comm., 4, 443 (1966).
105. R.M. Nicklow, G. Gilat, H.C. Smith, L.J. Raubenheimer e M.K. Wilkinson, Phys. Rev., 164, 922 (1967).

106. A.P. Hiller e B.N. Brockhouse, Phys. Rev. Letters, 20, 798 (1960).
107. W.C. Overton e J. Gaffney, Phys. Rev. 98, 969 (1955).
108. D.L. Martin, Can. J. Phys., 38, 17 (1960).
109. W.S. Corak, H.P. Garfunkel, C.B. Satterthwaite e A. Wexler, Phys. Rev., 93, 1699 (1956).
110. K.C. Tuberfield, A.E.R.E. (Harwell) Report PR/SSP, 4, 13 (1963) (não publicado).
111. H.N. Stringfellow e B.H. Torrie, A.E.R.E. (Harwell) Report PR/SSP, 5, 18 (1963) (não publicado).
112. G.A. Allers, J.R. Neighbours e H. Sato, Bull. Amer. Phys. Soc., 4, 131 (1959).
113. P.H. Keesom e C.W. Clark, Physica 2, 513 (1935).
114. R.H. Busey e W.F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3157 (1952).
115. J.A. Rayne e W.R.G. Kemp., Phil. Mag., 1, 918 (1956).
116. W. Drexel, W. Gläser e F. Compf, Physics Letters, 28A, 531 (1959).
117. W.A. Kamitakahara e B.N. Brockhouse, Physics Letters, 29A, 639 (1969).
118. Y. Hiki e A.V. Granato, Phys. Rev., 144, 411 (1966).
119. B. Griffiths, Proc. Roy. Soc. A88, 549 (1912).
120. K. Clusius e C. Harteck, Z. Phys. Chem., 134, 243 (1928).
121. A.B. Madelsschm e H. Closs, Z. f. Phys. Chem., 819, 291 (1932).
122. P.F. Neads, M.R. Forsythe e W.F. Giaque, J. Am. Chem. Soc., 63, 1902 (1941).
123. B. Yates e F.E. Hoare, Proc. Roy. Soc. A240, 42 (1957).
124. K.E. Larsson, V. Dahlborg e S. Holmryd, Arkiv Fysik, 17, 369 (1960).
125. J.L. Yarnell e J.L. Warren, Paper submitted to Int. Conf. on "Lattice Dynamics" (Copenhagen) (1963).
126. R. Suedman e G. Nilsson, Phys. Rev., 145, 492 (1966).

127. G.N. Kamn e G.A. Allers, J. Appl. Phys., 35, 327 (1964).
128. W. Nernst e F. Schwers, Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 10, 335 (1914).
129. W.F. Giauque e P.F. Meads, J. Am. Chem. Soc., 63, 1897 (1941).
130. J.A. Kok e W.H. Keesom, Leiden Comm., 248 (e), (1937); Physica, 4, 835 (1937).
131. D.H. Howling, E. Mendoza e J.E. Zimmerman, Proc. Roy. Soc., A229, 86 (1955).
132. J.A. Rayne, Phys. Rev., 95, 1428 (1954).
133. G.L. Pickard e F.E. Simon, Proc. Phys. Soc. (London), G1, 1 (1948).
134. K. Clusius e L. Schachinger, Z. Naturforsch, 2a, 90 (1947).
135. D.L. Waldorf e G.A. Allers, J. Appl. Phys., 33, 3266 (1962).
136. B.J.C. Van der Hoeven Jr. e P.H. Keeson, Phys. Rev., 137, A103 (1965).
137. J.G. Daunt, Progress in Low Temperature Physics, Ed. C.J. Gorter. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1955). Vol. I, Chap. XI.
138. D.H. Dutton, B.N. Brockhouse e A.P. Miller, Can. J. Phys., 50, 2915 (1972).
139. R. Öhrlich e W. Drexel, "Neutron Inelastic Scattering" (Proc. Intern. Symp. IV, Copenhagen). Vol. I, p. 203 (1968).
140. R.F. Mac Farlane, J.A. Rayne e C.K. Jones, Physics Letters, 18, 91 (1965).
141. K. Clusius, C.G. Losa e P. Franzosini, E. Naturforsch, 129, 34 (1957).
142. G.E. Shoemaker e J.A. Rayne, Physics Letters, 26A, 222 (1968).
143. A. Konti, J. Chem. Phys., 55, 3997 (1971).
144. B.C. Clark, D.C. Gazis e R.F. Wallis, Phys. Rev., 134A, 1486 (1964).
145. R.A. Reese, S.K. Sinha e D.T. Peterson, Phys. Rev. B8, 1332 (1973).

146. P.E. Armstrong, O.N. Carlson e J.F. Smith, J. Appl. Phys., 30, 36 (1959).
147. H.G. Smith, G. Dolling e R.M. Nicklow, Proc. Inter. Conf. on "Inelastic Neutron Scattering", Vol. I, p. 149, I.A.E.A. , Vienna (1962).
148. H.C. Nash e C.S. Smith, J. Phys. Chem. Solids, 9, 113 (1959).
149. F. Simon e R.C. Swain, Z. Physik Chem., B28, 189 (1935).
150. D.L. Martin, Proc. Roy. Soc., A254, 444 (1960).
151. J.D. Filby e D.L. Martin, Proc. Roy. Soc., A276, 187 (1963).
152. L.M. Roberts, Proc. Phys. Soc. B70, 744 (1957).
153. D.L. Martin, Proc. Roy. Soc., A263, 378 (1961).
154. S.L. Quimby e S. Siegal, Phys. Rev., 54, 293 (1938).
155. D.L. Martin, Proc. Roy. Soc., A254, 433 (1960).
156. F. Simon e W.Z. Zeidler, Z. Physik Chem., 123, 383 (1926).
157. D.H. Parkinson e J.E. Quarrington, Proc. Phys. Soc., A68 , 762 (1955).
158. D.L. Martin, Phys. Rev., 124, 438 (1961).
159. W.R. Harquardt e J. Trivisonno, J. Phys. Chem. Solids, 26, 273 (1965).
160. C.A. Krier, R.S. Craig e W.E. Wallace, J. Phys. Chem., 61 , 522 (1957).
161. W.H. Lien e N.E. Phillips, Phys. Rev., 133A , 1370 (1964).
162. J.D. Filby e D.L. Martin, Proc. Roy. Soc. A284 , 83 (1965).
163. J.R.D. Copley, B.N. Brockhouse e S.H. Chen, in Proc. Intern. Conf. on "Inelastic Neutron Scattering", Vol. 1, p. 209 , I.A.E.A., Vienna (1968).
164. C.A. Roberts e R. Meistener, J. Phys. Chem. Solids, 27, 1401 (1967).
165. H.B. Huntington, Solid State Physics, (Seitz and Turnbull, ed.), Academic Press, New York, Vol. 7, 288 (1958).
166. F.D. Manchester, Can. J. Phys., 37, 525 (1960).
167. J.A. Rayne e B.S. Chandrasekhar, Phys. Rev., 122, 1714 (1961).

168. G. Duyckaerts, *Physica*, 6, 401 (1939).
169. M. Dixon, F.E. Hoare, T.M. Holden e D.E. Moody, *Proc. Roy. Soc.*, A285, 561 (1965).
170. A.D.B. Woods e S.H. Chen, *Solid State Comm.*; 2, 233 (1964).
171. F.H. Featherston e J.R. Neighbours, *Phys. Rev.*, 130, 1324 (1963).
172. K. Clusius e P. Franzonisi, *Z. Naturforsch.*, 14a, 99 (1959).
173. N.M. Walcott ; Conference de Physique des Basses Temperatures, Paris, 1955 (Paris, 1956), p. 206.
174. H.B. Möller e A.R. MacKintosh, in "Inelastic Scattering of Neutrons", Vol. I, p. 95, I.A.E.A., Vienna (1965).
175. W.M. Shaw e L.D. Muhlestein, *Phys. Rev. B* 4, 969 (1971).
176. D.I. Bolef e J.D. Klerk, *Phys. Rev.*, 129, 1063 (1963).
177. K. Clusius e P. Franzosini, *Z. Naturforsch.*, 17a, 522 (1962).
178. P.K. Iyengar, G. Venkataraman, P.R. Vijayaraghavan e A.P. Roy, in "Inelastic Scattering of Neutrons", Vol. I, p. 153, I.A.E.A., Vienna (1965).
179. L.J. Slutsky e C.W. Garland, *J. Chem. Phys.*, 26, 787 (1957).
180. K. Clusius e J.V. Vaughen, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4686 (1930).
181. R.S. Craig, C.A. Krier, L.W. Coffey, E.A. Bates e W.E. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 238 (1954).
182. D.L. Martin, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1482 (1961).
183. P. Pynn e G.L. Squires, *Proc. R. Soc. (London)* A326, 347 (1972).
184. J.C.G. Houmann e R.M. Nicklow, *Phys. Rev. B*, 1, 3943 (1970).
185. R.J. Pollina e B. Luthi, *Phys. Rev.* 177, 841 (1969).
186. R.M. Nicklow, N. Wakabayashi e P.R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B*, 3, 1229 (1971).
187. E.S. Fisher e D. Dever, *MS AIME* 239, 48 (1967).
188. M. Rosen, *Phys. Rev. Letters*, 19, 695 (1967).
189. H.F. Bezdek, R.E. Schmunk e L. Finegold, *Phys. Stat., Sol.*, 42, 275 (1970).
190. E.S. Fisher e C.J. Renken, *Phys. Rev.*, 135, A482 (1964).

191. N.H. Malcott, Phil. Mag., 2, 1249 (1957).
192. O.L. Burk, I. Eastmann e S.A. Friedberg, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 16, 183 (1958).
193. N. Wakabayashi, S.K. Sinha e F.H. Spedding, Phys. Rev. B, 4, 2398 (1971).
194. E.S. Fisher e D. Dever, in Proceedings of the Seventh Rare Earth Research Conference, Vol. I, p. 237 (1968).
195. H.E. Flotow e D.W. Osborne, Phys. Rev., 160, 467 (1967).
196. J.F. Smith e J.A. Gjevre, J. Appl. Phys., 31, 645 (1960).
197. S.K. Sinha, O.N. Brun, L.D. Mühlenstein e J. Sapurai, Phys. Rev., B 1, 2430 (1970).
198. T.C. Cetas, J.C. Holste e C.A. Swenson, Phys. Rev., 182, 679 (1969).
199. L.D. Jennings, R.E. Miller e F.H. Spedding, J. Chem. Phys., 33, 1849 (1960).
200. R.W. Ferris, M.L. Shepard e J.F. Smith, J. Appl. Phys., 34, 763 (1963).
201. T.G. Worlton e R.E. Schunk, Phys. Rev. B, 3, 4115 (1971).
202. B.J.C. Van der Hoeven, Jr. e P.H. Keesom, Phys. Rev., 135, A631 (1964).
203. J.F.G. Hicks, Jr., J. Am. Chem. Soc., 60, 1000 (1938).
204. T. Toya, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 7, 60 (1969).
205. W.A. Harrison, Phys. Rev., 129, 2503, 2512 (1963).
206. A.O.E. Animalu, Proc. Roy. Soc. A294, 376 (1966).
207. T. Schneider e E. Stoll, Solid State Comm., 4, 79 (1966) ; Physik Kondensierten Materie 5, 331 (1966).
208. A.P. Roy e G. Venkataraman, Phys. Rev., 155, 769 (1967).
209. E.G. Brovman e Y. Kagan, Fiz. Tverd. Tela, 11, 896 (1969) ; Sov. Phys. Solid State 11, 733 (1968).
210. W.F. King e F.H. Cutler, Phys. Rev. B 2, 1733 (1970).
211. T. Schneider e E. Stoll, Physik Kondensierten Materie, 8, 58 (1968).

RELAÇÃO DOS TRABALHOS PARA PUBLICAÇÃO COM BASE NA PRESENTE TESE

1. "The Extended de Launay's Model for Lattice Dynamics of Cubic Metals"
M.M. Shukla e Raul Cavalheiro, Proceedings of the International Conference on Phonons, p.313, Rennes, France (1971). (Flammarion Sciences Ed.).
2. "The Lattice Vibrations in Lead"
R. Cavalheiro e M.M. Shukla, Journal of the Physical Society of Japan, 34, 1002 (1973).
3. "Extended de Launay's Model for Lattice Dynamics of Face-Centred Cubic Metals"
M.M. Shukla e R. Cavalheiro, Il Nuovo Cimento, 16 B, 63 (1973).
4. "A Model for Lattice Dynamics of H.C.P. Metals, an Application to Mg"
M.M. Shukla e R. Cavalheiro, Physics Letters (aceito para publicação).
5. "Dispersion of Phonons Waves in Yttrium"
R. Cavalheiro e M.M. Shukla, Physica (submetido para publicação).
6. "Dispersion of Phonons Waves in Platinum and Thorium"
R. Cavalheiro e M.M. Shukla, Il Nuovo Cimento (submetido para publicação).
7. "Extended de Launay's Model for Lattice Dynamics of h.c.p. Metals"
R. Cavalheiro e M.M. Shukla, Il Nuovo Cimento (submetido para publicação).
8. "Extended de Launay's Model Study of Lattice Dynamics of Alkali Metals"
R. Cavalheiro e M.M. Shukla, Acta Phys. Acad. Scienc. Hungarica (submetido para publicação).
9. "Lattice Dynamics of B.C.C. Transition Metals on Extended de Launay Model"
R. Cavalheiro e M.M. Shukla, Acta Physica Polonica (submetido para publicação).
10. "The Lattice Dynamics of Gold"
R. Cavalheiro e M.M. Shukla, Il Nuovo Cimento (para ser submetido).

BIBLIOGRAFIA

1. A.K. Ghatak e L.S. Kothari, An Introduction to Lattice Dynamics, Addison-Wesley Publishing Company, (1971).
2. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, third edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, (1967).
3. F. Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Company, Inc.
4. J.N. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge at the University Press, (1969).
5. H.K. Shukla, "Vibration Spectra of Metals by Krebs' Model with a Supplement on Calculations of Atomic Scattering Factor", Tese de Doutorado em Física, "Banaras Hindu University", (1967).
6. E.U. Condon e H. Odishaw, Handbook of Physics, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1958).
7. M. Born e K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, (1954).
8. H. Jones, The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals, (1960).
9. J. Launay, The Theory of Specific Heats and Lattice Vibrations, Solid State Physics, Vol. 2, p. 220, (1956).
10. S.K. Joshi e A.K. Rajagopal, Lattice Dynamics of Metals, Solid State Physics, Vol. 22, P. 159, (1968).
11. Lonsdale, International Tables for X-Ray Crystallography, editada por Kynoch Press, Pittisburgh, Polycrystal.